1883

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

1

ANUL VI

1961

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — *redactor responsabil*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; L. SOFRONI; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VI, nr. 1 1961

SUMAR

Pag.

METALURGIE FIZICĂ

TRAIAN NEGRESCU, MARIA BOLGIU şi OVIDIU BOLGIU, Observaţii asupra cauzelor fragilităţii oţelurilor 7

TRAIAN DUMITRESCU, CONSTANTIN ŞT. IONESCU şi colaboratori, Asupra anomaliei prezentate de curbele dilatometrice ale cineticii transformării izoterme a austenitei la unele oţeluri 33

METALURGIE EXTRACTIVĂ

MARIA PETRESCU şi VENERA TRIŢĂ, Dozarea spectrografică a indiului în unele subproduse ale metalurgiei zincului 51

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

I. HUBER PANU şi BUJOR GEORGESCU, Cercetări privind influenţa aeraţiei asupra cineticii flotaţiei 67

AL. BRANISKI, Contribuţii la studiul betoanelor refractare 85

METALURGIA PULBERILOR

E. LĂBUŞCĂ, N. LĂBUŞCĂ şi I. TEODORESCU, Aspecte privind influenţa structurii cristaline asupra proprietăţilor specifice ale materialelor dure mineralo-ceramice 103

NOTE 113

RECENZII 121

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VI, nº 1 1961

SOMMAIRE

Page

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

TRAIAN NEGRESCO, MARIA BOLGIU et OVIDIU BOLGIU, Observations sur les causes de fragilité des aciers 7

TRAIAN DUMITRESCU, CONSTANTIN ŞT. IONESCU et collaborateurs, Sur l'anomalie présentée par les courbes dilatométriques de la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite de certains aciers 33

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

MARIA PETRESCU et VENERA TRIŢĂ, Dosage spectrographique de l'indium dans des sous-produits de la métallurgie du zinc 51

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

I. HUBER PANU et BUJOR GEORGESCU, Recherches concernant l'influence de l'aération sur la cinétique de la flottation 67

AL. BRANISKI, Contribution à l'étude des bétons réfractaires 85

MÉTALLURGIE DES POUDRES

E. LĂBUŞCĂ, N. LĂBUŞCĂ et I. TEODORESCU, Quelques aspects de l'influence exercée par les structures sur les propriétés des matériaux minéralo-céramiques durs 103

NOTES 113

COMPTES RENDUS 121

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VI, № 1 1961

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

ТРАЯН НЕГРЕСКУ, МАРИЯ БОЛДЖИЮ и ОВИДИЮ БОЛДЖИЮ, О причине хрупкости сталей 7

ТРАЯН ДУМИТРЕСКУ, КОНСТАНТИН ШТ. ИОНЕСКУ и сотрудники, О аномалии дилатометрических кривых кинетики изотермического преобразования аустенита в некоторых сталях 33

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

М. ПЕТРЕСКУ и В. ТРИЦЭ, Спектрографическое определение содержания индия в некоторых порочных продуктах металлургии цинка . . 51

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

И. ХУБЕР ПАНУ и БУЖОР ДЖЕОРДЖЕСКУ, Исследование влияния аэрации на кинетику флотации 67

АЛ. БРАНИСКИ, К изучению огнеупорных бетонов 85

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Е. ЛЭБУШКЭ, Н. ЛЭБУШКЭ и И. ТЕОДОРЕСКУ, О влиянии структуры на свойства минералокерамических твердых материалов 103

ЗАМЕТКИ 113

РЕЦЕНЗИИ 121

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

OBSERVAȚII ASUPRA CAUZELOR FRAGILITĂȚII OȚELURILOR

DE

TRAIAN NEGRESCU, MARIA BOLGIU și OVIDIU BOLGIU

I. INTRODUCERE

Este bine stabilit astăzi că rezilienta unui oțel depinde, în general, de temperatura la care se face determinarea, precum și tratamentele termice anterioare. Compoziția chimică, incluziunile, și diferitele influențe suferite în cursul elaborării oțelurilor, marchează tot atîtea note specifice, care variază de la un material la altul. Comportarea oțelului cu prilejul încercărilor de reziliență depinde așadar — ca și multe alte proprietăți fizice și mecanice — între limite variabile de la caz la caz, de ceea ce se poate numi *biografia* oțelului.

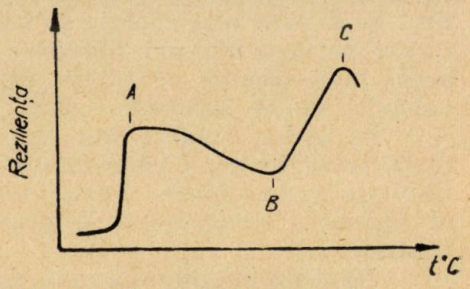


Fig. 1. — Schema variației rezilienței cu temperatura, a fierului, a oțelurilor și altor aliaje ale fierului.

Indiferent de această biografie și independent de faptul că ar fi vorba de un oțel cu structură feritică, de un fier mai mult sau mai puțin pur, sau chiar de unele dintre aliajele fierului cu Mn, Cr, Ni, Mo, P etc., variația energiei de rupere, cu ocazia încercărilor de reziliență, în funcție de temperatura de încercare, prezintă aspectul curbei din figura 1. Pentru fier, și pentru oțeluri în general, punctul *B* este situat la temperaturi de 500—550°C.

Tratamentele de revenire, practicate între circa 350° și circa 600°C asupra unora dintre oțeluri, ori asupra unor aliaje necarburate ale fierului, pot determina fenomene de fragilizare. Efectul acestora este marcat printr-o ridicare a temperaturii punctului *A*, adică a temperaturii sub care ruperea începe să nu mai fie 100% fibroasă. Această ridicare a punc-

tului A, pentru materialele fragilizate este asociată uneori cu o mică scădere — sau eventual chiar cu o creştere — a energiei de rupere deasupra acelui punct, precum şi cu un caracter intergranular al tuturor ruperilor care intervin sub el, spre deosebire de cazul materialelor nefragilizate, ale căror ruperi sînt transcristaline sub acel punct.

În aprecierea fragilităţii materialelor metalice, se face uz de noţiunea de *punct* sau de *temperatură de tranziţie*, care se referă fie la temperatura

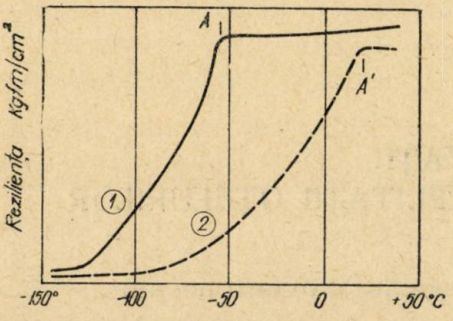


Fig. 2. — Compoziţia schematică a variaţiei rezilienţei cu temperatura în cazul unui oţel cu fragilitate de revenire în stare nefragilizată — curba *1* — şi în stare fragilizată — curba *2*.

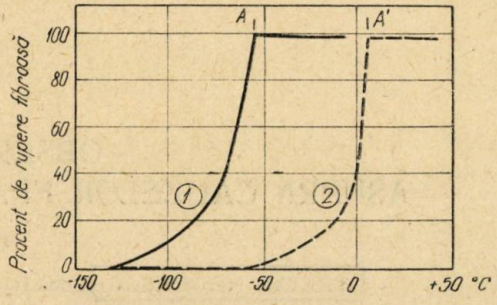


Fig. 3.— Comparaţie între curbele de rupere la reziliență ale unui oţel cu fragilitate de revenire, nefragilizat — curba *1* — şi fragilizat — curba *2*— considerînd variaţia procentului de rupere fibroasă în funcţie de temperatură.

punctului A, fie la o alta, mai joasă decît ea, şi anume la cea, începînd de la care în jos, o proporţie de 50% din suprafaţa de rupere a epruvetei, prezintă un caracter nefibros, adică intergranular. În ceea ce priveşte energia de rupere, unii cercetători au socotit ca punct de tranziţie temperatura de la care acea energie se reduce la jumătate din cea necesară unei ruperi pe de-a întregul fibroase ; în timp ce alţii au situat acel punct acolo unde energia de rupere ajunge să fie mai mică — cu o anumită valoare, aleasă arbitrar — decît cea necesitată de ruperea fibroasă.

În aceste condiţii deşi numai punctul A are o semnificaţie fizică reală, totuşi luarea în consideraţie a altor puncte de tranziţie, legate invariabil de A, nu schimbă sensibil raporturile relative, din punctul de vedere al aprecierii rezultatelor, şi poate uneori înlesni determinările experimentale.

Numeric, fragilitatea unui material se măsoară prin diferenţa dintre temperatura lui de tranziţie, în stare fragilizată şi cea corespunzătoare stării nefragilizate, cu condiţia ca temperaturile de tranziţie să fie definite, în ambele cazuri, în acelaşi mod. În funcţie de definiţia adoptată pentru punctul de tranziţie, valoarea fragilităţii poate apare ca fiind diferită. Cu cît valoarea fragilităţii de revenire este mai mare cu atît se zice că materialul este mai *susceptibil* de fragilizare, sau că are o *susceptibilitate mai mare*.

În figura 2, sînt redate, cu titlul de exemple, curbele de variaţie ale energiei de rupere prin şoc în funcţie de temperatura de încercare, în cazul unuia şi aceluiaşi oţel, atît nefragilizat (curba *1*) cît şi fragilizat prin reve-

nire (curba 2) ; iar în figura 3 sînt redate, spre comparare, curbele echivalente, trasate pentru același oțel în funcție de procentul de rupere fibroasă.

Din examinarea figurilor 2 și 3, se constată că intervalul de temperatură AA' referitor la energia de rupere nu este identic cu cel stabilit pe baza procentelor de rupere fibroasă. Apare clar prin urmare, că nu se pot face comparații corecte între diferite oțeluri decît cu condiția ca ele să fie raportate la una și aceeași definiție a punctului și că încercările de rezilienţă, făcute la o singură temperatură, nu dau imagini reale asupra fragilităților de revenire relative. Astfel, de exemplu, determinările efectuate la temperaturi mai joase de —125°C, ori cele de peste 20°C, ar indica o lipsă de susceptibilitate la fragilizare, pe cînd o încercare la — 50°C ar indica, pentru același material, o susceptibilitate foarte mare. Acest fapt justifică necesitatea trasării curbelor de rupere prin șoc în funcție de temperatură, pentru a se realiza o justă apreciere a fragilității de revenire, în cazul oricărui oțel, sau al altor aliaje ale fierului.

Cele ce preced se referă exclusiv la fragilitatea produsă prin reveniri între circa 350 și circa 600°C, tratamente care conduc întotdeauna la ruperi, cel puțin în parte, intergranulare.

În afară de fragilitatea de revenire, s-au mai semnalat și alte feluri de fragilități, determinate de tratamentele termice ale oțelurilor. Dintre acestea, este cazul a se menționa cele următoare :

1. *Fragilitatea de încălzire prelungită*, cu micșorări ale durității și cu măriri ale grăunților de ferită, la o *temperatură imediat inferioară punctul* A_{c1}. Un asemenea tratament ridică și el temperatura punctului de tranziție. După cum a arătat B. C. Woodfine [1], în acest fenomen se manifestă un proces normal, datorit revenirii, și care este o reducere a forței de clivaj.

2. *Fragilitatea intergranulară a unor oțeluri răcite relativ lent din domeniul* γ, care, după cum semnalează B. E. Hopkins [2], poate apare ca un aspect al fragilității de revenire.

3. *Fragilitatea de supraîncălzire*, care apare în cazul unor încălziri peste 1250°C și se manifestă prin rupere intergranulară, la temperatura obișnuită [2]. Această fragilitate a fost pusă în legătură cu formarea de incluziuni pe suprafețele intergranulare [3] și, în general cu impuritățile oțelurilor.

4. *Fragilitatea de „ardere"*, produsă prin încălzirea pînă la un început de topire, la limitele grăunților cristalini [2].

Acestei introduceri sumare în problema fragilității trebuie să-i fie adăugat faptul că V. C. Sadovski [4], B. C. Woodfine [1] și B. E. Hopkins [2] au publicat lucrări cuprinzătoare de trecere generală în revistă și de analiză a literaturii, foarte bogate, care s-a acumulat pînă azi, cu privire la fragilitatea oțelurilor și altor aliaje ale fierului.

Scopul lucrării de față este o încercare de a lămuri cauzele fundamentale ale diferitelor fragilități — și în special ale celei de revenire — dintre 350 și 600°C, în lumina observațiilor publicate recent [5], [6] asupra schimbărilor pe care le suferă fierul în timpul încălzirii.

Pentru realizarea acestui obiectiv, vor fi prezentate în prealabil, în mod rezumativ, rezultatele experimentale care apar a fi mai mult sau mai puţin incontestabile şi, alături de ele, concluziile esenţiale de interpretare ale cunoştinţelor actuale cu privire la fragilitatea de revenire.

II. DATE EXPERIMENTALE ŞI INTERPRETĂRI ACTUALE, PRIVITOARE LA FRAGILITATEA DE REVENIRE

Din imensul material experimental privind fragilitatea de revenire, apar multe constatări care pot fi considerate ca avînd un caracter incontestabil şi esenţial. Dintre ele, se pot cita cele ce urmează.

A. REZULTATE EXPERIMENTALE

1. Fragilitatea de revenire — în sensul strict al acestei noţiuni — intervine în cazul oţelurilor şi aliajelor susceptibile de fragilizare, de pe urma unor reveniri, practicate între circa 350, şi maximum 600°C, indiferent dacă răcirea de după revenire se face rapid în apă, sau lent.

Fragilizarea nu se realizează în cazul răcirii în apă, după revenirile făcute la 650°C, sau chiar la 630°C. În schimb, în cazul răcirilor oarecum lente, ea apare chiar şi dacă acestea au loc de la temperaturi de 650—700°C. Răcirea cu cuptorul dă o fragilitate mai accentuată decît cea practicată în aer.

Fragilizarea se face, în general, după călirile în apă sau ulei din domeniul austenitic, urmate de o primă revenire la 650—700°C, cu răcire, în apă, şi apoi de o a doua, revenirea de fragilizare, cu răcire lentă de la 650°C, sau după menţinere la temperaturi mai joase de 600°C cu răciri în apă.

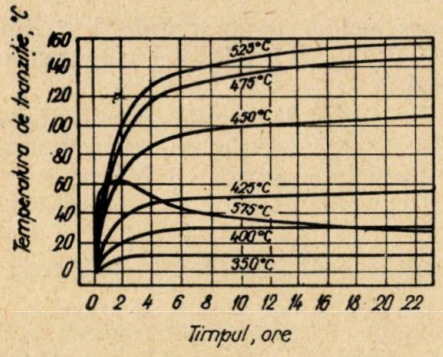


Fig. 4. — Variaţia rezilienţei unor oţeluri cu carbon, recoapte, în funcţie de temperatură. După date din literatură [55], [56].

2. Fragilizarea maximă (pl. I, curba *2*) corespunde revenirii în intervalul 450—550°C.

3. Fragilizarea la temperaturi de peste 550°C începe prin a creşte în funcţie de durata revenirii [2], pentru ca după aceea să scadă (fig. 4), fapt constatat, între alţii, de G. V i d a l [7], care l-a interpretat în sensul unei super-îmbătrîniri.

4. Fragilitatea de revenire este reversibilă şi se poate înlătura prin reveniri la 650—700°C, răcind rapid în apă oţelul fragilizat [1].

5. Valoarea fragilităţii — adică a ridicării temperaturii punctului de tranziţie al materialului fragilizat peste cea ce-i corespunde în stare nefragilizată — depinde în cea mai mare măsură de temperatura de fragili-

zare, de durata revenirii de fragilizare și de elementele de aliere ale fierului.

6. Rupturile nefibroase ale materialelor fragilizate sînt, cel puțin în parte, intergranulare ; în timp ce rupturile nefibroase ale celor nefragilizate intervin după plane de clivaj.

7. „Procesul de fragilizare cuprinde o schimbare în rosturile grăunților feritici și în subrosturile materialului susceptibil. Locația schimbărilor de fragilizare este independentă de orice structură inițială austenitică. Aceste schimbări se produc în rosturile grăunților și în alte discontinuități ale rețelei" *).

8. Fragilizarea oțelurilor susceptibile intervine atît după călirea martensitică, cît și după cea izotermă perlitică și cea bainitică. Ceea ce diferă de la un caz la altul este amploarea deplasării punctului de tranziție, care este maximă în cazul călirii martensitice și minimă pentru cea perlitică [9].

9. Fragilitatea de revenire afectează și fontele nodulare sau maleabile [2], [10] într-un mod absolut analog celui din cazul oțelurilor. Pentru aceste materiale, ea este mai accentuată dacă răcirea se face în apă de la temperaturi cuprinse între 450—550°C, mai mică după răcire de la aceleași temperaturi în aer și nulă după răcire în cuptor.

10. Apare azi bine stabilit că aliajele de fier cu carbon pure nu suferă nici o fragilitate de revenire care să fie detectabilă la sensibilitatea încercării la reziliență, dar reziliența lor este în general mai mică decît a fierului (pl. I, curbele *3* și *4*).

Între materialul călit și revenit cu răcire în apă de la 650°C și cel tratat pentru fragilizare, nu se constată diferențe de atac în micrografii cu *reactivul zefirian* **) și nici cu soluțiile saturate de acid picric în apă, xilol etc.

11. Aliajele pure ale fierului slab aliate cu Ni sau Ni și Cr ; cu Cr și C ; cu C și P ; cu C, Ni și Mo ; cu Cu ; cu C și Mn $< 0{,}6\%$ nu prezintă fragilitate de revenire detectabilă [8], [11], [12], [13].

12. Molibdenul reduce fragilitatea de revenire, dar nu o suprimă. Oțelurile cu C și Mo prezintă fragilitatea de revenire [14], [15].

13. Arsenul și stibiul măresc mult fragilitatea de revenire, stibiul producînd o oarecare fractură intergranulară chiar și în afara condițiilor de fragilitate de revenire [14].

14. Proporții mici de impurități de Sb, As, P, Sn — și mai puțin de Mn și Si — în aliajele fierului cu C, Ni, Cr și cu alte elemente — dintre cele care nu produc singure fragilitate de revenire — fie cîte unul singur, fie cîte mai multe asociate determină apariția fragilității de revenire, aceasta fiind cu atît mai pronunțată cu cît este mai mare conținutul în elemente care nu provoacă fragilitate, atunci cînd sînt singure [11], [12], [16], [17].

15. Atacul cu reactiv zefirian ori cu soluții de acid picric, este mai accentuat după fragilizarea materialelor, decît înaintea ei. Acest atac se

*) [8], p. 397.

**) Soluție de acid picric în eter, cu adaos de clorură zefiriană, adică amestec de cloruri de alkil-dimetil-benzil-amoniu, în care grupul alkil este cuprins între C_8H_{17} și $C_{18}H_{37}$.

produce pe rosturile foştilor grăunţi austenitici, pe rosturile feritei şi pe alte *discontinuităţi ale reţelei* [8].

Suprafeţele atacate prezintă adînciturі, dar nu şi filme de precipitări pe rosturi, pe subrosturi sau pe alte puncte de atac [9].

Adînciturile se accentuează cu atît mai mult cu cît durata atacului este mai lungă [9]. În prezenţa manganului, sensibilitatea la atac creşte mai încet în funcţie de gradul de fragilizare decît în prezenţa cromului.

16. Fragilitatea de revenire este mai greu de detectat pe rupturile produse la tracţiune [1]; dar apare totuşi destul de net [19], [20] şi acesta mai ales în cazul structurilor perlitice [9].

17. Aplicarea unei duble fragilizări [9] arată că :

— efectul unei fragilizări de 8 ore la 500°C, urmată de o fragilizare de 8 ore la 550°C, este acelaşi cu al unei singure fragilizări de 8 ore la 550°C;

— efectul unei fragilizări de 128 ore la 575°C este acelaşi cu efectul unei fragilizări de 1/2 oră la 500°C;

— efectul fragilizării 128 ore la 575°C, urmată de o fragilizare de 2 ore la 500°C, este mai mic decît al unei singure fragilizări de 2 ore la 500°C.

18. Proprietăţile mecanice altele decît rezilienţa şi rezistenţa la tracţiune nu apar în general în mod concludent, a fi afectate de tratamentul de fragilizare, deşi s-au semnalat, în cîteva cazuri, influenţe de acest fel asupra cîtorva proprietăţi [18], [19], [20].

19. În ceea ce priveşte proprietăţile fizice, deşi nu s-au semnalat pînă acum diferenţe prea nete [1] între oţelul nefragilizat şi cel fragilizat, sînt totuşi reţinute următoarele :

— L. Grenet [21] — după P. Chevenard — şi W. Bischof [22] au arătat cazuri de diferenţe de dilataţie între unele materiale, fragilizate, şi nefragilizate;

— nu s-a constatat influenţa asupra proprietăţilor magnetice [21];

— materialele fragilizate au rezistenţe electrice ceva mai mari decît în stare nefragilizată [23]; însă răspîndirea rezultatelor este prea mare, pentru a se putea trage concluzii de ordin cantitativ;

— în cazul unui oţel fragilizat prin răcire lentă, parametrii reţelei de ferită sînt cu pînă la 0,0006 unităţi kX mai mari decît aceia ai oţelului nefragilizat [24], adică răcit în apă de la 670—700°C;

— un oţel susceptibil de fragilitate de revenire, călit şi apoi revenit prin menţinere la 650°C timp de 15 min urmată de răcire în apă, prezintă distinct, în diagramele obţinute prin reflexie inversă în raze X dubletul (211) $K\alpha$ mai bine rezolvat decît după o fragilizare prin revenire, de 24 ore la 525°C, urmată de răcire lentă;

— un oţel susceptibil, călit şi apoi supus unei reveniri de o oră la 650°, urmată de răcire în apă, prezintă în diagramele prin reflexie inversă în raze X, mai slab rezolvat dubletul (211) $K\alpha$, decît după fragilizare printr-o revenire de 24 ore la 525°C, cu răcire în apă [26].

20. În anumite condiţii, modul de austenitizare poate influenţa şi el fragilitatea de revenire. S-a constatat astfel că :

— o austenitizare făcută fără supraîncălzire (de ex. la 850°C) nu are nici o influenţă asupra fragilităţilor rezultate din revenirile de fragilizare ulterioare [9].

— Austenitizările cu supraîncălziri (de ex. la 1 200—1 300°C), urmate de călire de la temperatura de austenitizare și apoi de un tratament de fragilizare prin revenire, provoacă o mărire substanțială a fragilității și a vitezei de fragilizare [9], precum și o creștere sensibilă a grăunților cristalini.

— Austenitizările cu supraîncălziri (de ex. la 1 200°C), urmate de călири de la temperaturi mai joase, din domeniul γ (de ex. de la 850°C) măresc atît fragilitatea cît și viteza de fragilizare, provocate de revenirile ulterioare și anume în aceeași măsură ca și în cazul cînd călirea s-ar fi făcut direct de la temperatura de supraîncălzire (de ex. de la 1 200°C) din cursul austenitizării [9].

Asupra acestei ultime constatări, s-au exprimat însă și opinii contrarii [27], în sensul că s-ar obține o fragilitate ceva mai mică.

— Fragilitatea de revenire, după călirea de la o temperatură ridicată (1 200—1 300°C) poate fi înlăturată printr-o a doua încălzire și călire din domeniul punctului *b* al lui Cernov (950—1 000°C), punct la care recristalizează austenita [28], [29], [30]. Se realizează astfel o micșorare a grăunților cristalini, care sînt redați la dimensiuni comparabile cu cele din materialul nesupraîncălzit.

Multe alte date experimentale existente în literatură nu au fost semnalate în cele ce preced, socotindu-se că nu prezintă un interes esențial din punctul de vedere al interpretării cauzale a fenomenelor. În măsura în care totuși, discutarea unora dintre ele poate contribui la lămurirea fenomenelor, se va face uz și de ele.

B. TEORII ȘI IPOTEZE FORMULATE PÎNĂ AZI ASUPRA FRAGILITĂȚII DE REVENIRE

Cauzele fragilității de revenire au făcut obiectul a numeroase teorii și ipoteze, cu diferite variante, fără a se fi ajuns totuși, pînă la ora actuală, la o explicație coerentă a ansamblului datelor experimentale.

Totalitatea teoriilor și ipotezelor privitoare la fragilitatea de revenire presupune în esență cîteva cauze fundamentale [1], care pot fi concretizate astfel :

— Fragilitatea de revenire este datorită unei transformări, care intervine sub 700°C [31].

— Fragilitatea de revenire este datorită unei varietăți alotropice a fierului [32].

— Fragilitatea de revenire este datorită dizolvării, la încălzirea, a unor faze (de ex. carburi) în fierul α, și separării (precipitării) ulterioare a lor în cursul răcirii, sub forma unor compuși [1], [15], [33], [34], [35].

— Fragilitatea de revenire se datorește segregării unor elemente la limitele grăunților [9], [14], [36] de ferită și de austenită, ori a unor particule dintr-o altă fază la limitele grăunților de ferită [37].

— Fragilitatea de revenire se datorește, după M. L. Bernstein și H. B. Koroleva [27], [38] redistribuirii impurităților existente

în oţel între grăunţii cristalini propriu-zişi — şi zonele lor marginale, iar după S. R. Maloof [24] unei redistribuiri a carburilor.

— Fragilitatea de revenire a fost atribuită descompunerii austenitei reziduale [39], [40], precum şi unor modificări suferite de carburile elementelor de aliere.

— Fragilitatea de revenire se datoreşte, după P. B. Mihailov-Mikhew [41], unor schimbări în structura rosturilor iniţiale ale grăunţilor, care au loc în timpul procesului fragilizării de revenire şi slăbesc îmbinarea mecanică dintre grăunţi şi stabilitatea chimică a regiunii rosturilor.

Autorul sugerează că schimbările sînt datorate segregării unor atomi la rosturi, fără precipitarea unei faze cristaline din soluţia solidă şi distorsiunii reţelei solventului la interfeţele grăunţilor.

Legătura dintre rosturi şi subrosturi pe de o parte şi fragilitatea de revenire pe de altă parte, fără separarea unei faze distincte în timpul fragilizării apare din ce în ce mai clară din studiile cu ajutorul microscopului electronic [8], [9], [14].

Ipotezele şi teoriile actuale asupra cauzelor fragilităţii de revenire sînt considerate în general nesatisfăcătoare.

III. RAPORTURILE ÎNTRE FRAGILITATE ŞI SCHIMBĂRILE PE CARE LE SUFERĂ FIERUL ÎN TIMPUL ÎNCĂLZIRII

Cercetări recente [5], [6] au arătat că fierul de mare puritate (99,98 Fe + 0,09%O) suferă în timpul încălzirii schimbări legate de nivelul de energie al atomilor de fier şi care se traduc prin schimbări în configuraţia electronică a unui anumit procent din numărul atomilor caracteristic pentru o anumită energie, respectiv pentru temperatura sau intervalul de temperatură corespunzător.

S-a evidenţiat că modificările în configuraţia electronică corespund unor schimbări ale forţelor de legătură metalică între atomi, şi că atomii cu configuraţie electronică modificată, respectiv cu valori ale forţelor de legătură metalică schimbate, sînt atomii din *neregularităţile structurale* adică din zonele de rosturi ale grăunţilor cristalini, din zonele de subrosturi, din jurul poziţiilor vacante, din zonele de dislocaţie etc.

S-a arătat că în domeniul varietăţii alotropice α a fierului există un interval de temperatură cuprins între 346 şi 600°C în care numărul de *neregularităţi structurale* adică numărul de atomi cu forţe de legătură metalice mai slabe decît cele corespunzătoare reţelei fără defecte — este mai mare atît faţă de cel de la temperaturile mai joase cît şi faţă de cele de la temperaturile mai înalte. Valoarea maximă a proporţiei de neregularităţi şi corelativ valoarea minimă a forţelor de coeziune — în special în rosturi şi subrosturi — se atinge în intervalul de temperatură cuprins între 435 şi 543°C, bine vizibil pe curba de dilataţie a fierului din pl. I, curba *1*.

Faptul acesta este net confirmat de existența unor minime de rezilienţă, atît pentru fier, cît şi pentru oţeluri, în domeniul menţionat mai sus, aşa cum se vede din curbele *3* şi *4* pl. I şi din figura 5.

Fragilitatea de albastru corespunde acestui domeniu, la a cărui limită inferioară se află zona de trecere lentă de la *punctul lui Sirovich* [5], [42], [43]. La limita superioară a aceluiaşi domeniu, intervine schimbarea cu salt brusc de la 551°C, şi cu zona de tranziţie dintre 543 şi 600°C.

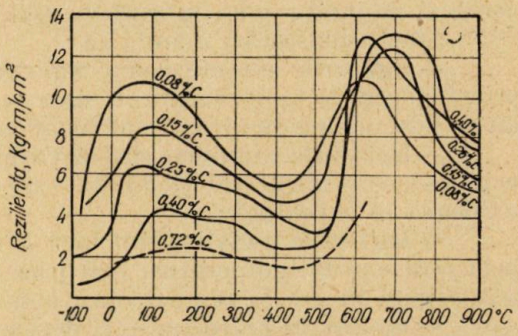


Fig. 5. — Variaţia temperaturii de tranziţie în funcţie de temperatura de revenire şi de timpul de revenire la un oţel cu 1,38% Cr; 0,25% C; 0,30% Mn şi 0,044% P. Temperatura de tranziţie în funcţie de o anumită energie de rupere. Oţelul revenit înainte de fragilizare la 650°C cu răcire în apă. Figura după B. C. Woodfine [1], conform determinărilor făcute de G. Vidal [7].

Este de remarcat că existenţa unui salt brusc la 551°C, bine vizibil pe curba de dilataţie (pl. I, curba *1*), în domeniul de schimbare — nou stabilit — dintre 543 şi 600°C, corespunde unei schimbări mai mult sau mai puţin bruşte şi în valoarea rezilienţei (pl. I, curbele *3* şi *4*).

Schimbarea, mai lentă, de la *punctul lui Sirovich* (346—385°C) corespunde unei variaţii mai lente a rezilienţei. Există un paralelism perfect între schimbările fierului, în domeniul de stabilitate al fazei α şi între variaţia suferită de valorile rezilienţei, în acelaşi domeniu. Intervalele de maximum pentru forţele legăturii metalice dintre 20 şi 96°C, precum şi dintre 600 şi 773°C, corespund şi ele unor zone de maxim ale rezilienţei, însă bineînţeles cu aspecte diferite de la un oţel la altul (fig. 1 şi pl. I, curbele *3*, *4*).

Ar fi recomandabil ca schimbările remarcabile legate de poziţia geometrică a unei anumite proporţii de atomi, pe care le suferă fierul şi orice alt corp în domeniul de stabilitate al uneia şi aceleiaşi alotropii, să fie denumite *modificări subalotropice*, rezervînd termenul de modificări alotropice numai pentru cele care duc la schimbări de element cristalin al reţelelor cristalografice. În unele cazuri trecerea de la subalotropie la alotropie poate fi aproape insensibilă, lucru care se va arăta, într-un studiu în curs de redactare pentru cazul cobaltului.

Paralelismul dintre modificările subalotropice, pe care le suferă fierul, şi dintre caracteristicile mecanice — atît ale acestuia, cît şi ale oţelurilor — sînt marcate, în mod foarte sensibil, prin variaţii în funcţie de temperatură, nu numai ale rezilienţei ci şi al altor caracteristici mecanice, lucru care se vede, cu titlul de exemplu, în planşa I curbele *5*, *6* şi *7*, redate după G. W. Quick [44].

Mai mult decît atît, faptul că legăturile metalice sînt mai slabe în intervalul 350—550°C se manifestă și din punct de vedere chimic. Astfel, I. P. Kisliakov [45] a observat că pulberea de fier obținută prin reducerea oxidului (Fe_2O_3) cu hidrogen sub 500°C este piroforică, adică se oxidează în aer cu autoaprindere. În schimb, pulberea de fier obținută prin reducerea între 500 și 560°C se oxidează numai parțial la suprafață ; iar oxidul redus la peste 600°C capătă forma unei mase aglomerate, care poate fi mojarată pînă la pulbere fără să sufere vreo oxidare sensibilă.

Aceste constatări denotă că :

— legăturile metalice sînt mai puternice în cazul fierului obținut prin reducere la temperaturi cu ceva peste 600°C, acest lucru manifestîndu-se prin aglomerarea particulelor și prin neoxidare în timpul mojarării ;

— legăturile metalice sînt ceva mai slabe în cazul fierului obținut prin reducere între 500 și 560°C, care rezultă în stare de pulbere și se oxidează la suprafață ;

— legăturile metalice sînt încă și mai slabe în cazul fierului obținut prin reducere la temperaturi mai joase de 500°C, care dau pulberi ce se autoaprind în aer la temperatura obișnuită ;

— răcirea în hidrogen — și deci menținerea unei proporții sensibile din acest element în stare de dizolvare în fier — determină menținerea fierului în stări care sînt mai mult sau mai puțin cele în care a rezultat din reducerile efectuate în diferitele condiții menționate de către I. P. Kisliakov și prin urmare îl face să aibă, la temperatura obișnuită, proprietăți diferite de la un caz la altul.

Punînd în legătură cele discutate mai sus cu schimbările pe care le suferă fierul la încălzire și cu antagonismul care există între legătura chimică (ionică) și cea metalică [5], [6], se ajunge la concluzia că, la răcire, hidrogenul împiedică, într-o anumită măsură, toate schimbările fierului și în particular modificarea subalotropică a fierului din domeniul punctului, lui Sirovich (385—346°C). Paralelismul dintre proprietățile fierului obținut prin reducere cu hidrogen și dintre schimbările fierului, ilustrate frapant în curba de dilatație (pl. I, curba *1*), este total.

Ansamblul constatărilor care preced, conduce la considerarea fragilității de revenire drept consecință a faptului că unele dintre aliajele fierului ajung să se mențină pînă la temperaturi mai joase de 346°C (limita inferioară a domeniului Sirovich), în starea cu legături metalice minime — respectiv cu *neregularități structurale* maxime —, stare care este stabilă între 346°C și între punctul de schimbare *subalotropică*, determinată de curînd [5], [6] între 543 și 600°C.

Această trecere, parțial ireversibilă, peste *punctul lui Sirovich* este favorizată, sau chiar determinată de unele elemente — ori asocieri de elemente — de aliere, care blochează, într-o măsură mai mare sau mai mică, modificarea subalotropică de la punctul lui Sirovich, care se produce foarte cu încetul. Caracterul lent al acestei modificări apare de altfel și din modul de variație al fragilității și al rezilienței (pl. I, curbele *2*, *3* și *4*) în funcție de temperatură.

Trecerea la răcire peste punctul *F* (551°C) are loc mult mai rapid (pl. I) și prezintă în general un caracter de reversibilitate în prezența mul-

tora dintre elementele de aliere, totuși, în cazul răcirii rapide, practicate de deasupra temperaturii de 600°C, care marchează sfîrșitul schimbării la încălzire, aceeași trecere poate fi împiedicată, lucru care se întîmplă, de exemplu, în cazul revenirii oțelurilor între 650—700°C, urmată de răcire în apă.

În lumina datelor și considerentelor care preced, cauzele fragilității de revenire se pot interpreta, în liniile lor mari, conform celor ce urmează :

Fierul curat și acelea dintre aliajele sale care nu sînt susceptibile de fragilizare prin revenire, au fețe de ruptură mai mult sau mai puțin nefibroase și transcristaline atunci cînd sînt rupte prin șoc la temperaturi de sub punctul lor de tranziție care se află, în general sub 0°C.

În cazul acelora dintre aliajele fierului, care sînt susceptibile de fragilizare de revenire, dar care au fost revenite fără fragilizare — cu alte cuvinte, revenite la 650—700°C, cu răcire în apă — ruperea la șoc este tot transcristalină și sub punctul de tranziție. În schimb, dacă ele au fost fragilizate prin revenire — cum ar fi de exemplu prin răcire lentă de la 650—700°C, ori prin răcire lentă sau în apă din intervalul de temperatură 550—346°C — ruperea lor sub punctul de tranziție intervine intergranular.

Care pot fi cauzele acestei deosebiri de comportare?

După cum s-a arătat în lucrările anterioare [5], [6] precum și în textul de pînă aici, în intervalul 346—600°C, fierul se caracterizează printr-o slăbire a legăturilor metalice, slăbire care corespunde faptului că o anumită proporție din atomii săi, distribuiți statistic mai mult sau mai puțin uniform în toată masa materialului, au configurații electronice diferite de ale celorlalți. Asemenea neregularități structurale sînt localizate în jurul pozițiilor atomice vacante, în preajma subrosturilor, a contururilor de poligonizare, a dislocațiilor, subrosturilor etc., fără însă a crea niște minime de rezistență în rosturi, adică pe suprafețele intergranulare.

Atunci cînd fierul se răcește cu încetul de la temperaturi de peste 600°C, *neregularitățile structurale* se împuținează mai mult sau mai puțin uniform în toată masa materialului, dat fiind că schimbările de la încălzire au loc reversibil la răcire. Cu chipul acesta coeziunea din suprafețele intergranulare (rosturi și subrosturi) scade progresiv pînă sub 350°C și în continuare pînă la temperaturile cele mai scăzute tangibile, fără însă a prezenta nicăieri vreun minimum și prin urmare ruperea la șoc este transcristalină și sub *punctul de tranziție*.

Situația este aceeași pentru toate aliajele fierului, pentru care schimbările suferite de ferită între 600 și 346°C pot avea loc reversibil. Așa stau lucrurile, de exemplu, în cazul oțelurilor, și altor aliaje ale fierului lipsite de susceptibilitatea de fragilizare prin revenire, adică în general pentru aliajele care nu conțin elemente de aliere, din grupa celor ce fac ca schimbările de la încălzire să fie mai mult sau mai puțin împiedicate de a se produce în sens invers cu ocazia răcirii prin intervalul de temperatură menționat, acesta putînd însă fi deplasat în oarecare măsură, de către elementele de aliere prezente.

În cazul oțelurilor, sau altor aliaje ale fierului, susceptibile de fragilizare la revenire, elementele de aliere stînjenesc, într-o măsură mai mare

sau mai mică, în timpul răcirii prin intervalul 600—346°C, inversarea schimbărilor suferite de ferită cu ocazia încălzirii.

În cazul materialelor de acest fel, o răcire rapidă în apă de la 650—700°C — adică de la o temperatură la care au dispărut toate efectele încălzirii prin intervalul 346—600°C — permite evitarea tuturor schimbărilor pe care le-ar putea suferi ferita, dacă răcirea ar fi lentă între 600 şi 346°C. Cu alte cuvinte, răcirea rapidă face ca materialul să ajungă sub 346°C, într-o stare cu puține *neregularități structurale*. Acestea vor fi distribuite statistic uniform şi vor face ca, la încercările de rezilienţă, punctul de tranziție să fie coborît iar ruperea nefibroasă — sub acest punct — să aibă loc transcristalin, pe fețe de clivaj, adică în acelaşi mod ca şi pentru materialele nesusceptibile de fragilizare prin revenire.

Dacă o probă din acelaşi material este răcită lent de la 600—700°C — sau este încălzită la mai puțin de 600°C, cu răcire lentă, ori în apă, trecerea peste punctul lui Sirovich (346—385°C) nefiind reversibilă, *neregularitățile structurale*, dobîndite în intervalul 346—600°C, nu au cum să dispară.

Numărul acestor neregularități scade, mai mult sau mai puțin, în funcție de elementele de aliere şi de condițiile în care se face revenirea de fragilizare. O parte mică din cele rămase se aglomerează — prin migrare — dau naştere unui foarte mic număr de nodule în zonele centrale ale cristalelor de ferită. Cea mai mare parte însă se aglomerează în jurul subrosturilor şi cu mult mai mult în jurul rosturilor aceloraşi cristale. Este de reamintit că, în cadrul *neregularităților structurale* sînt cuprinşi toți atomii cu legături metalice mai slabe, corespunzătoare unor abateri față de coordinarea specifică unei rețele perfecte de cuburi centrate în spațiu [5], [6].

În micrografii — şi mai ales la microscopul electronic [8] — după un atac cu reactivul zefirian, sau cu o soluție adecvată de acid picric, zonele cu legături metalice minime şi deci cu valența chimică (ionică) mărită, sînt atacate mai uşor, şi aceasta mai ales pe limitele grăunților, care apar astfel lărgite pînă la 100 sau chiar 1 000 Å [8] *).

Această situație face ca, cu ocazia încercărilor de rezilienţă, ruperea nefibroasă să apară la o temperatură mai ridicată, şi în special pe zonele cu minimum de legături metalice, ceea ce-i dă un caracter intergranular.

Cu chipul acesta, punctul de tranziție ajunge să fie sensibil mai ridicat. În general, dacă temperatura se coboară pînă la limita inferioară a energiei de rupere, nu se mai poate ajunge la o rupere transcristalină de felul celei din cazul materialului nefragilizat, forțele de legătură pe fețele de clivaj rămînînd sensibil mai mari decît cele intergranulare. Ruperea intergranulară nu afectează ansamblul rețelei cristaline, ca în cazul ruperii transcristaline, iar intervalul de temperatură dintre începutul ruperii nefibroase şi minimul de energie de rupere la rezilienţă apare cu mult mai larg decît la materialul nefragilizat.

Într-o primă etapă cauzele fragilității de revenire au fost prezentate, simplificat, fără a menționa şi fenomenele conexe, care întregesc imaginea.

*) p. 396.

Astfel de exemplu, este sigur că, în timpul fragilizării la una, oarecare, dintre temperaturile cuprinse în intervalul 346—600°C, intervin și fenomene de precipitarea anumitor faze, îndeosebi carburi. Aceste fenomene sînt cantonate în domenii de temperatură mai restrînse și foarte probabil caracteristice fiecărui tip de fază în parte. Factorul timp nu este nici el de neglijat, astfel încît pot interveni și fenomene de îmbătrînire spontană [46].

Pentru intervalul 346—600°C, în care intervine o slăbire a legăturilor metalice, și o creștere corelativă a valenței chimice (ionice), este de prevăzut ca anumite elemente să iasă din soluție, unde sînt legate metalic, și să precipite sub forma unor carburi, ori a altor faze, în care legăturile să fie cel puțin în parte cu caracter ionic. Fenomenele de acest fel contribuie incontestabil la fragilizarea prin revenire, căreia îi imprimă caractere specifice fiecărui element în parte. Descifrarea modului de comportare al diferitelor elemente, din acest punct de vedere, pune o serie de probleme, pînă astăzi total — sau în bună parte — nerezolvate.

Mecanismul prin care elementele de aliere pot stînjeni, sau chiar bloca, schimbările feritei în intervalul 346—600°C, n-ar putea fi precizat deocamdată ; dar el trebuie considerat ca fiind legat de configurația electronică, pe care o au, în acel interval de temperatură, diferitele elemente de aliere, și în consecință, de însăși diametrul atomic, precum și — foarte probabil — de numărul de electroni ai legăturilor metalice.

Precipitările de felul considerat în cele de mai sus depind și ele de aceleași caracteristici, astfel încît este probabil ca ele să joace un rol în procesul de împiedicarea inversării transformărilor feritei.

Molibdenul și tungstenul nu dau curenți endoelectrici sensibili [47] pînă la peste 1 000°C, ceea ce denotă că aceste metale au configurații electronice stabile, în intervalul critic 346—600°C. Aceasta ar constitui explicația faptului că atunci cînd iau parte ca elemente de aliere în oțeluri, aceste elemente au influențe stabilizatoare, adică nefragilizante.

Formarea de compuși, de ai fierului cu molibdenul, este un fenomen legat tot de configurațiile electronice, care joacă probabil tot un rol de stabilizare pentru ferită, asigurînd forțe de legătură metalică maxime.

În ceea ce privește nichelul, se poate considera că, prin configurația sa electronică el mărește forțele de legătură interatomice, tinzînd să le ridice la nivelul cel mai ridicat, care corespunde varietății alotropice γ a fierului. Această părere este coroborată de constatarea, mai generală, că elementele care lărgesc domeniul gamma (Ni, Co, Mn), avînd totodată și o solubilitate în fier nelimitată, ridică *punctul de tranziție* al încercărilor de rezilienţă [48]. Acest din urmă mod de comportare este legat de faptul că conform vederilor lui P a u l i n g [49] nichelul și cobaltul au numere de legături metalice mai mari ($v = 6$) decît al fierului ($v = 5{,}78$).

Pentru mangan, numărul de legături metalice poate fi $v = 4$ și $v = 6$, ceea ce explică comportarea manganului ca element fragilizant — în unele împrejurări — și probabil atunci cînd predomină valoarea $v = 4$ pentru numărul de legături metalice — și alteori ca element care lărgește domeniul gamma, desigur atunci cînd numărul de legături metalice este dominant $v = 6$.

În cazul cromului, pentru care v poate fi egal cu 3 sau cu 6, cînd este vorba de aliajele lui cu fierul, balanţa înclină probabil către $v = 3$, ceea ce rezultă şi din formarea de carburi cu legături parţial ionice. În consecinţă, în prezenţa carbonului sau altor elemente de aliere, cromul apare ca element fragilizant la revenire.

Cu excepţia elementelor Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir şi Pt, care au $v = 6$, — şi care nu se folosesc mai niciodată sub forma de aliaje cu fierul, nu mai există alte elemente cu număr de legături metalice mai mare decît cel din cazul fierului. Aşa fiind, este de aşteptat că, în anumite condiţii, celelalte elemente, pentru care $v < 5{,}78$ să imprime fragilitate de revenire feritei în care sînt dizolvate. Pentru valorile cele mai mici ale lui v, sînt de aşteptat fragilităţi de revenire foarte serioase. La una şi aceeaşi valoare a lui v, fragilizarea este cu atît mai accentuată cu cît raza atomică este mai mare. Aşa de exemplu, pentru arsen şi pentru stibiu $v = 3$, dar razele atomice — pentru numărul de coordinare 12 sînt 1,39 pentru As şi 1,59 pentru Sb. Aceasta implică o fragilizare mai accentuată în cazul alierii cu stibiu, fapt conform cu datele experimentale [14], aşa cum s-a amintit. Situaţii similare sînt pentru N cu $v = 3$ şi r (CN12) = 0,88 sau 0,92, P cu $v = 3$ şi r (CN12) = 1,28, C cu $v = 4$ şi r(CN12) = 0,919, Si cu $v = 4$ şi r(CN12) = 1,316. Aceasta face ca fosforul să fie cu mult mai fragilizant decît azotul; iar siliciul mai fragilizant decît carbonul.

Nu numai în cazul exemplelor mai sus menţionate, ci şi în general, comportarea prevăzută pare a fi confirmată de toate datele experimentale.

Considerînd că, în cazul hidrogenului $v = 0$, urmează că acest element este cel mai fragilizant din toate, lucru constatat pe cale experimentală, şi nu numai cu privire la fragilitatea de revenire, ci cel puţin pentru întreg domeniul varietăţii alotropice α a fierului.

Succesiunea stabilită din punctul de vedere al gradelor de fragilizare imprimate de diferitele elemente de aliere este valabilă, pentru majoritatea lor, aşa cum s-a dovedit experimental, atunci cînd, pe lîngă elementul principal de aliere, mai există şi încă unul sau mai multe altele secundare, chiar în proporţii mici [11].

Aceasta se explică prin faptul că micşorarea valorii medii a forţelor de legătură metalică nu devine sensibilă, cu ocazia încercărilor de rezilienţă, decît atunci cînd ea este însoţită de o distribuţie neomogenă a *neregularităţilor structurale*, provocată la rîndul ei de o oarecare blocare, mai mult sau mai puţin accentuată a schimbărilor pe care le suferă ferita între 346° şi 600°C.

Considerarea unei valori medii a forţelor de legătură metalică dintre atomii de fier şi aceia ai elementelor de aliere şi luarea în considerare a diametrelor atomilor diferitelor elemente în starea lor pură, implică un schimb de electroni între acei atomi. Acest schimb, trebuie să fie oarecum analog cu absorbţia unora dintre electronii aluminiului, de către atomii metalelor de tranziţie dizolvate în el, cu ocazia formării de faze intermediare [50].

Elementele accesorii de aliere determinante ale fragilizării sînt cele cu solubilitate limitată în stare solidă (C, P, S etc.). Ele dau loc şi la fenomene de precipitare care însă nu sînt esenţiale în procesul de fragilizare.

Pentru compararea forțelor de legătură metalică s-a luat în considerare numărul legăturilor metalice din cristalele elementului pur, corespunzătoare numărului de coordinare 12, fără însă a se ține seama de eventualele schimbări suferite de forțele de legătură metalice cu ocazia trecerii metalului în stare aliaj și cu prilejul variațiilor de temperatură. Acest mod de a privi lucrurile este o primă aproximație, care nu schimbă calitativ situația. Studiul mai aprofundat al curenților endoelectrici [47] va permite probabil unele precizări.

Din ansamblul expunerii de față, apare clară justificarea cauzală a majorității rezultatelor experimentale menționate în capitolul II.A. Există însă și unele rezultate, de experiență, ale căror explicații nu apar în mod destul de clar la prima vedere și care vor fi subliniate în cele ce urmează, pentru a marca concordanța interpretării date cu toate datele experimentale esențiale.

— Fragilizarea produsă în timpul răcirilor lente de la 650—700° este mai accentuată dacă răcirea se face o dată cu cuptorul, de cît în cazul răcirii libere în aer. Cauza stă în faptul că trecerea peste intervalul de schimbare al feritei, cuprins între 600 și 543°C, se face mai lent în cazul răcirii cu cuptorul și astfel ferita trece mai complet în starea cu maximum de *neregularități structurale*, adică cu minimum de forțe de legătură metalică. În cazul prezenței elementelor de aliere fragilizante trecerea peste domeniul lui Sirovich (395—346°C) nu mai este reversibilă, astfel încît rezultatele răcirii în aer nu diferă prea sensibil de cele date de răcirea o dată cu cuptorul.

— Faptul că fragilizarea la temperaturi de peste 550°C, suferă la început o creștere (fig. 4) în funcție de durata revenirii pentru ca apoi să scadă în timp, se explică prin faptul că încălzirile la temperaturi de peste 550°C implică, oricît de repede s-ar face, o trecere prin tot domeniul de la 346—551°C. Se atinge astfel, la început minimul de forțe de legătură metalică în ferită, dar începînd de la 551°C și pînă la 600°C, situația tinde cu timpul spre starea cu maximum de forțe de legătură metalice, care este cea stabilă peste 600°C.

— Fragilizarea afectînd ferita, este normal ca ea să apară în mod foarte accentuat în materiale care au fost călite martensitic. Acestea sînt astfel aduse în starea de martensită, adică de fier suprasaturat cu carbon dizolvat, așa cum a arătat Sirovich [42], [43]. Printr-o revenire normală la 650—700°C, urmată de răcire în apă se formează ferita propriu-zisă cu cementită fin dispersată, într-o structură care păstrează și rosturile austenitei. În acest caz cementita nu formează o osatură inițială de rezistență a oțelului la șoc și lasă liberă manifestarea fragilității mai ales pe rosturile austenitei.

Fragilitatea este mai puțin serioasă în oțelurile în care s-a separat o osatură de carburi stabile, ceva mai bine dezvoltate, așa cum se întîmplă de exemplu, după călirile din domeniul bainitic și mai ales din cel perlitic. În acest din urmă caz, fostele rosturi ale austenitei joacă un rol puțin marcat; iar cementita bine dezvoltată este un factor stabilizator.

— Fragilitatea fontelor nodulare și a celor maleabile este perfect explicabilă prin caracterul lor feritic.

— Rezultatele obţinute de pe urma unei duble fragilizări practicate în modul arătat mai sus (cap. II. A. 17), sînt perfect lămurite, dacă se ţine seama de explicaţiile date cu privire la fragilizările practicate la temperaturile de peste 550°C.

— Diferenţele — sau lipsa de diferenţe — între proprietăţile fizice ale unui material, înainte şi după fragilizare — sînt şi ele justificate în lumina celor ce preced.

Asupra diferenţelor de dilataţie nu este nevoie să se mai insiste.

Comportarea magnetică identică este explicabilă prin lipsa unor schimbări care să poată afecta proporţia de austenită reziduală, atunci cînd se trece de la materialul nefragilizat la cel fragilizat.

Creşterea rezistivităţii electrice, prin fragilizare, este un fenomen previzibil pe baza faptului că ferita materialelor fragilizate conţine proporţii sporite de *neregularităţi structurale* şi de neomogenităţi.

Constatarea că parametrii reţelei feritei unui oţel fragilizat sînt mai mari cu maximum 0,006 unităţi kX decît în cazul răcirii în apă de la 650 sau 700°C, se explică prin faptul că blocarea parţială a transformărilor din intervalul 600—346°C, implică şi împiedicarea parametrilor feritei — măriţi prin dilataţie — de a reveni la valorile normale, pe care le au la temperatura obişnuită. O asemenea întoarcere nu este posibilă decît atunci cînd se evită domeniul în chestiune.

Observaţia, deja menţionată, că în diagramele obţinute în raze X, prin reflexie inversă, dubletul (211) Kα este mai bine rezolvat în cazul oţelurilor nefragilizate decît în cele care au suferit o fragilizare printr-o revenire de 24 ore la 525°C, urmată de răcire lentă, se explică prin starea de neomogenitate şi de continuă instabilitate, pe care o provoacă răcirea o dată cu cuptorul pînă sub 346°C.

Constatarea, aparent contradictorie, că acelaşi dublet (211) Kα apare mai bine rezolvat în cazul unui oţel fragilizat printr-o revenire de 24 ore la 525° şi răcire în apă, decît dacă răcirea în apă se face după o menţinere de numai o oră la 650°C, se explică în modul următor : menţinerea de 24 ore, la 525°C, aduce oţelul în starea stabilă la acea temperatură, stare care, prin răcire bruscă se menţine dar cu tensiunile interne pe care le introduce trecerea de la 525°C la temperatura obişnuită, în timp ce menţinerea la 650°C, timp de numai o oră, cu răcire bruscă în apă aduce oţelul, dintr-o stare mai puţin stabilizată într-una cu tensiuni interne ceva mai mari, aceste tensiuni fiind sporite prin trecerea rapidă de la o temperatură mai înaltă (650°C) pînă la temperatura obişnuită.

— Problema influenţei modului de austenitizare asupra fragilităţii de revenire implică şi o examinare a fenomenelor care intervin în transformarea $\alpha \rightarrow \gamma$ a fierului şi în însăşi domeniul γ.

Transformarea alotropică $\alpha \rightarrow \gamma$ este însoţită de o micşorare de volum şi de stabilirea reţelei celei mai compacte a fierului, cea cubică cu feţe centrate.

Reţeaua cubică cu feţe centrate a fierului ar avea maximum de compactitate teoretic posibilă în cazul unui monocristal perfect, fără subrosturi, fără poziţii atomice vacante, şi în genere, fără nici un fel de neregularitate structurală. În realitate, starea de echilibru a unui corp

cu anumită *biografie* la o anumită temperatură implică, în mod necesar, și o oarecare abatere de la compactitatea teoretică [51], cu alte cuvinte o anumită proporție de *neregularități structurale*. În domeniul de temperatură, în care *numărul de neregularități structurale* este mărit; aceasta se traduce printr-un număr mediu mai mic de legături metalice și, ca urmare, printr-o micșorare a rezilienței. În asemenea domenii, materialul este așadar fragil.

Un domeniu de fragilitate de acest fel este acela al *fragilității de supraîncălzire*, datorită încălzirii oțelurilor peste 1 250°C. În cazul laminării lingourilor peste acea temperatură, el se manifestă la cald, dar își manifestă influența și la temperatura obișnuită prin faptul că determină ruperea intergranulară a oțelurilor care conțin multe impurități.

Pînă în prezent nu a fost posibil să se pună în evidență, pe cale dilatometrică, existența domeniului de fragilitate de supraîncălzire. În schimb, din interpretarea diagramelor endoelectrice, prezența lui apare foarte clar. Astfel, în planșa II este redată diagrama *endoelectrică* [47] a unui fier electrolitic care a fost trasată pînă la topirea epruvetei.

Pe diagramă s-a luat în mod arbitrar un sens pozitiv și altul negativ al curentului. Curentul apare astfel pozitiv la temperaturi aproximativ sub punctul Curie și negativ peste acest punct și deci în tot domeniul γ și δ.

Pe planșă se constată existența unor maxime accentuate ale curentului endoelectric în domeniile de temperatură în care s-au constatat fenomene de fragilitate și anume :

1. *În domeniul formei alotropice* α :

— *Maximul A*, corespunzător domeniului de fragilitate al oțelurilor moi, care suferă îmbătrîniri în intervalul cuprins între circa 100 și circa 200°C.

— *Maximul B*, corespunzător fragilității de revenire a oțelurilor slab aliate.

— *Maximul C*, corespunzător fragilității de încălzire prelungită, la o temperatură imediat inferioară punctului A_{c1}.

2. *În domeniul formei alotropice* γ :

— *Maximul D*, corespunzător *fragilității de supraîncălzire* [2]

3. *În domeniul* δ :

— *Maximul E* corespunzător *fragilității de ardere* [2], care apare consecutiv încălzirii pînă la o temperatură, la care intervine un început de topire la periferiile grăunților.

Din aceste constatări, precum și din cele discutate anterior, cu privire la faptul că forțele de legătură metalică sînt minime în domeniile de fragilitate, rezultă că creșterile curenților endoelectrici trebuie privite drept consecințe directe ale slăbirii legăturii metalice. Cu alte cuvinte, aceste creșteri trebuie atribuite cel puțin în parte, faptului că, în metale, unii dintre electronii care iau parte la legătura metalică devin liberi pe măsura slăbirii acelei legături.

Este de semnalat faptul că, în afara maximelor importante menționate imediat mai sus, curbele endoelectrice mai prezintă și o serie de maxime secundare, cum sînt cele de la 265°C, cel de la 380—440°C și cel de la circa 1 000°C. Acestea au probabil o importanță practică mai mică. Trebuie totuși remarcat că maximul secundar 380—440°C corespunde

unei părţi din domeniul fragilităţii de revenire, socotit de unii cercetători ca un domeniu distinct şi căruia i se înglobează şi domeniul de la 265°C sub numele de *fragilitatea de la 350°C* [11].

Alături de maximele remarcate, apar minimele corespunzătoare compactităţilor maxime, deci legăturii metalice maxime, şi anume:

— *Minimul* m_1, corespunzător domeniului optim de revenire, pentru oţeluri cu fragilitate de revenire şi care trebuie să fie răcite în apă.

— *Minimul* m_2, corespunzător probabil la ceea ce se numeşte punctul *b* al lui Cernov, unde *recristalizează* austenita. După cum se vede din curba de dilataţie (pl. I, curba *1*), el reprezintă primul punct de compactitate mărită după transformarea $\alpha \rightarrow \gamma$ a fierului.

— *Minimul* m_3, premergător transformării δ, şi căruia nu i se cunoaşte pînă acum altă semnificaţie de ordin mecanic decît constatarea, făcută de Piwowarsky, Bozic şi Söhnchen [52] că rezistenţa la tracţiune a oţelurilor carbon turnate este relativ ridicată către 1 330°C, de unde scade apoi rapid, practic pînă la 0 kg/mm², la trecerea în domeniul δ.

Minimele şi maximele, despre care s-a amintit mai sus au putut fi evidenţiate cu claritatea cu care se vede în figură, pe un fier electrolitic, recopt mai întîi în hidrogen la 1 000°C şi apoi în vid, timp de 6 ore, la 1 000°C, cu răcire lentă în cuptor. S-a obţinut astfel un material cu cristale de peste 1 mm diametru.

Spectrul de temperatură al aceluiaşi material [53] este mai puţin pregnant decît diagrama endoelectrică.

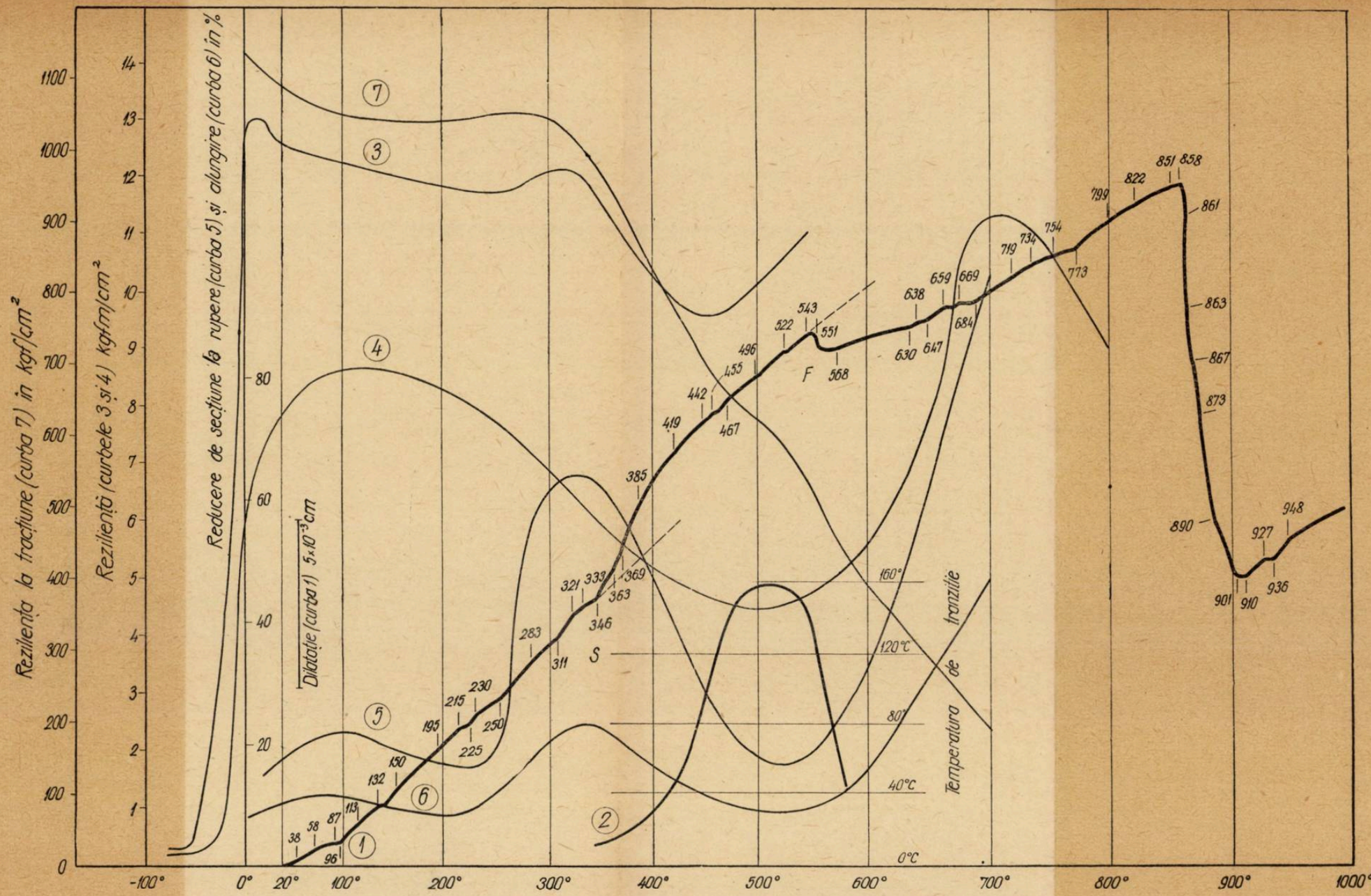
Constatările de mai sus conduc, pentru fragilităţile menţionate la interpretări asemănătoare celor expuse mai amplu cu privire la fragilitatea de revenire. Ele fac totodată posibilă lămurirea influenţei, pe care o au condiţiile de austenitizare asupra fragilităţii de revenire.

După cum este bine cunoscut, temperatura de trecere în austenită, A_{c3}, a oţelurilor corespunzătoare transformării $\alpha - \gamma$ a fierului, variază între limite largi, în funcţie de elementele de aliere.

Este probabil — şi aceasta va trebui cercetat — că domeniile de minim şi de maxim ale curenţilor endoelectrici, respectiv intervalele de fragilitate, din domeniul austenitic, să varieze şi ele între nişte limite dependente de elementele de aliere.

Pentru oţelurile slab aliate, cu fragilitate de revenire, variaţiile acestor intervale în domeniul de stabilitate al fierului α nu apar, din cele cunoscute pînă azi, a fi prea importante. Este deci probabilă o situaţie analoagă şi în domeniul γ. În orice caz, interpretarea principială rămîne aceeaşi, dar cu corectivele pe care le impune deplasarea mai ales a transformării $\alpha \rightarrow \gamma$. Este normal ca durata austenitizării la temperaturile nu prea ridicate — adică cu 30—50°C deasupra punctului A_{c3} — să nu influenţeze în mod sensibil fragilitatea de revenire, lucru constatat de altfel şi pe cale experimentală [9].

Este de asemenea foarte normal ca austenitizarea cu supraîncălzire (1 200—1 300°C) să mărească fragilitatea de revenire şi anume prin faptul că, peste efectul acesteia ea suprapune efectul fragilităţii din domeniul *D* (pl. II), rămasă — paralel şi analog celei de revenire — din cauza irever-



Planşa I. — Comparaţii între dilataţie şi unele proprietăţi mecanice în funcţie de temperatură.

— Curba *1*. Dilataţia fierului de puritate mare (99,98 % Fe; 0,09 % O).

— Curba *2*. Variaţia temperaturii de tranziţie cu temperatura de revenire pentru un oţel cu 0,25 % C; 1,38 % Cr; 0,30 % Mn; 0,044 % P, călit, revenit o oră la 650°C, răcit în apă şi apoi revenit pentru fragilizare la diferite temperaturi, aşa încît să se obţină temperatura maximă de tranziţie pentru fiecare revenire. Figura după B. E. Hopkins [2].

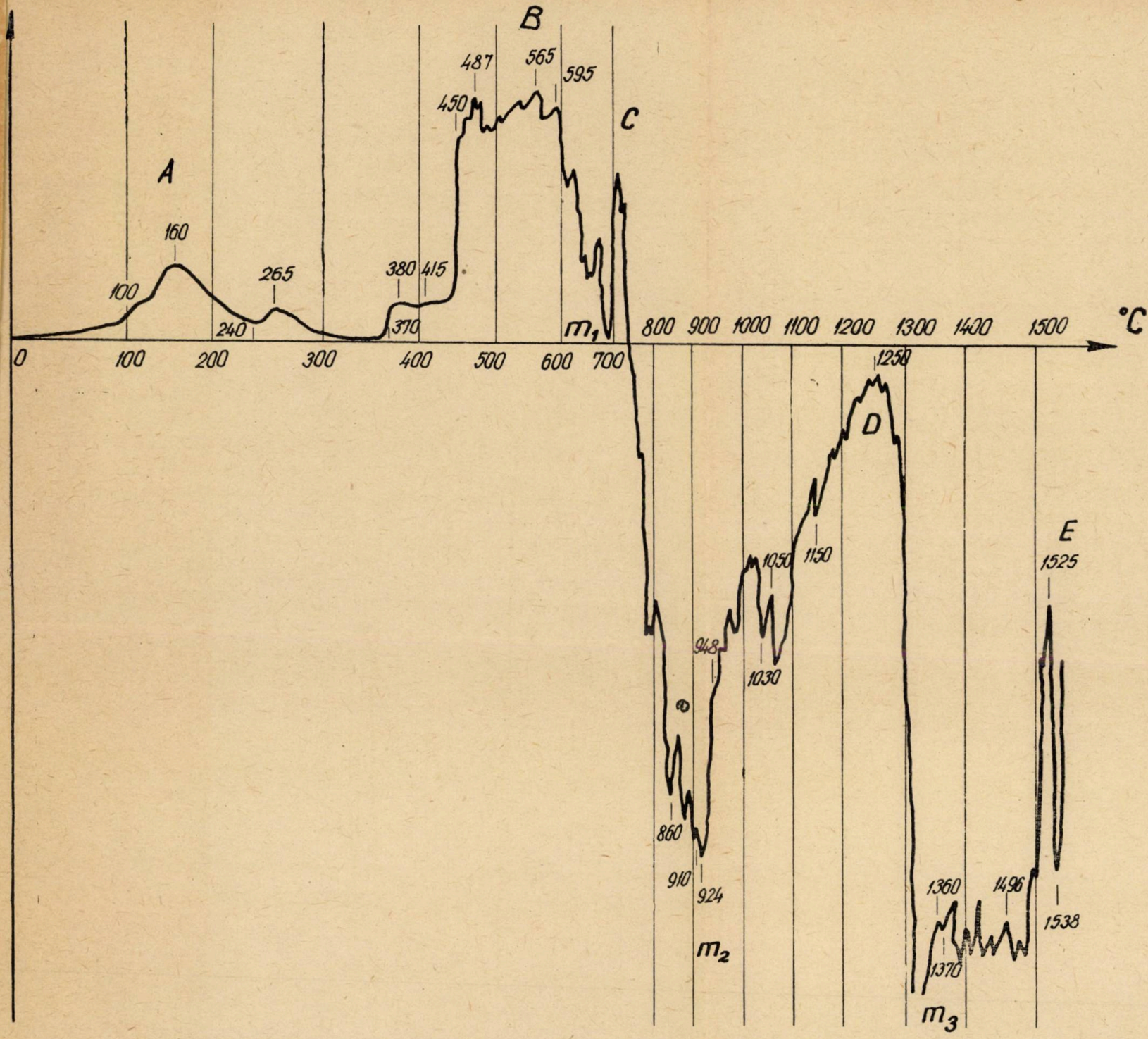
— Curba *3*. Rezilienţa fierului Armco în funcţie de temperatură.

— Curba *4*. Rezilienţa unui oţel Martin cu carbon puţin în funcţie de temperatură Curbele *3* şi *4* au fost trasate după S. Epstein [54].

— Curba *5*. Variaţia reducerii de secţiune în funcţie de temperatură, la încercarea la tracţiune a unui oţel de şine.

— Curba *6*. Variaţia alungirii în funcţie de temperatură la un oţel de şine.

— Curba *7*. Variaţia rezistenţei la tracţiune în funcţie de temperatură la acelaşi oţel de şine. Curbele *5*, *6* şi *7* au fost trasate după date din literatură [44].



Planșa II. — Variația curentului endoelectric cu temperatura la un fier electrolitic recopt 3 ore în hidrogen și apoi 6 ore în vid. Un mm în ordonată reprezintă un curent de 10^{-8} A. Proba de fier cu dimensiunile $4 \times 4 \times 15$ mm, conductori de platină. Determinarea în vid.

sibilității introduse în special de elementele de aliere, precum și, în oarecare măsură, din cauza călirii.

Tot așa, călirea de la o temperatură de austenitizare mai joasă (ex. 850°C) decît cea de supraîncălzire (ex. 1 200—1 300°C) nu poate da decît rezultate analoage celor din cazul precedent, lucru dovedit de altfel pe cale experimentală. Totuși, în unele cazuri, răcirile mai lente în domeniul *D* pot reduce ceva din efectul fragilizant al acestui domeniu suprapus peste fragilitatea de revenire, ceea ce a fost constatat experimental de M. L. Bernstein și N. N. Kuleșova [27].

Efectul austenitizării cu supraîncălzire în domeniul *D* (pl. II) asupra fragilității de revenire, este înlăturat printr-o nouă austenitizare, cu călire din domeniul minimului m_2 — punctul *b* al lui Cernov —, lucru iarăși dovedit experimental [28], [29], [30]. În adevăr, este evident că o nouă trecere peste punctul A_{c3}, cu menținere și călire din intervalul m_2 — căruia îi corespunde minimul de *neregularități structurale* din domeniul γ aduce oțelul într-o stare care nu mai poate mări fragilitatea de revenire.

În ceea ce privește fragilitatea de ardere, este util de menționat faptul că începutul de topire, a cristalelor în preajma rosturilor — și în oarecare măsură și a subrosturilor nu poate fi pus numai pe seama concentrării impurităților în zonele marginale ci trebuie avută în vedere existența, de-a lungul rosturilor și subrosturilor, a unor regiuni cu legături metalice mai slabe. Acestea determină topiri mai timpurii în regiunile respective și aceasta chiar dacă ar fi vorba de un material absolut pur.

Cu aceste constatări se pot considera — cel puțin în linii generale — ca descifrate cauzele fundamentale ale fragilității oțelurilor și altor aliaje ale fierului.

IV. CONCLUZII

Din ansamblul lucrării de față se desprind următoarele constatări privind cauzele fragilității oțelurilor și altor aliaje ale fierului :

1. Fragilitățile la cald se datoresc schimbărilor însoțite de micșorarea forțelor medii de legătură metalică, pe care le suferă fierul în timpul încălzirii. Aceste schimbări sînt legate de nivelul de energie al atomilor de fier care determină modificări în configurația electronică a unora dintre acești atomi, în așa fel încît să se stabilească o stare de echilibru cu energie liberă minimă.

2. Fragilitățile la temperaturi mai scăzute decît cele la care au loc schimbările menționate se datoresc intervenției unor elemente de aliere, care pot face în parte ireversibile și neomogene schimbările fierului, grupînd atomii cu legături metalice mai slabe în preajma mai ales a rosturilor, subrosturilor și altor neregularități cristaline. Se menține astfel, la rece, fragilitatea de la cald și se determină în genere o ruptură intergranulară.

3. Fragilitatea de revenire este fragilitatea feritei, dobîndită în intervalul de temperatură 346—600°C ; dar peste care se pot suprapune fenomene de neomogenitate, de-a lungul rosturilor foștilor grăunți austenitici. Asemenea neomogenități sînt cauzate de austenitizări în domeniul în care austenita își are legăturile metalice slăbite.

4. În cazul fragilităţii de revenire, elementele cu număr de legături metalice mai mare ($v = 6$) decît ale fierului ($v = 5,78$), au drept efect micşorări de fragilitate, prin *împrumuturi* de electroni de legătură. În schimb, prezenţa unor elemente cu număr de legături metalice mai mic anulează efectul de micşorarea fragilităţii şi, dincolo de anumite limite, determină chiar o mărire a acesteia. Elementele uzuale cu număr de legături metalice mai mare decît ale fierului sînt Ni, Co, Mo şi W şi au caracter gamagen.

Manganul, putînd avea numărul de legături metalice fie 6 fie 4, este fragilizant în anumite condiţii. Tot aşa, cromul avînd $v = 6$ şi $v = 3$ este şi mai fragilizant decît manganul şi alfagen.

5. În fragilitatea de revenire, influenţa fragilizantă a diferitelor elemente creşte cu scăderea numărului de legături metalice; iar la acelaşi număr de legături metalice, ea creşte cu raza atomică. În cazul elementelor cu număr de legături metalice 3 şi raza atomică relativ mare (ex. Sb) acţiunea fragilizantă se poate extinde şi în afara intervalului în care intervine de obicei la revenire (346—600°). Aceeaşi extindere are loc şi pentru elementele cu număr de legături metalice 2, sau mai mic decît 2.

6. Intervalele de temperatură cu proporţii medii mai reduse de legături metalice apar atît pe curbele de dilataţie (pl. I, curba *1*) — prin mărimea dilataţiei — cît şi pe diagramele endoelectrice (pl. II), unde corespund unor zone de maxim ale curentului *endoelectric* [5], [6]. Aceasta arată că curentul endoelectric se măreşte prin punerea în libertate a electronilor care ies din legătura metalică. Intervalele de temperatură cu proporţii medii mai reduse de legături metalice corespund intervalelor de fragilitate la cald, iar mecanismul prin care fragilitatea se menţine şi la rece este analog celui menţionat pentru fragilitate de revenire, şi este valabil pentru toate fragilităţile.

7. Semnificaţia fizică a punctului *b* al lui Cernov este legată de existenţa primei zone cu legături metalice medii mărite dincolo de punctul A_{c3}.

Acest punct apare clar în diagramele endoelectrice (pl. II) şi în spectrele de temperatură [53].

8. Constatările făcute pe linia descifrării fundamentelor cauzale ale fragilităţii lasă să se întrevadă posibilitatea lămuririi mecanismelor intime care stau la baza diferitelor tratamente termice.

Institutul Politehnic Bucureşti *Centrul de cercetări metalurgice*
al Academiei R.P.R.

Primit la redacţie la 15 octombrie 1960

О ПРИЧИНАХ ХРУПКОСТИ СТАЛЕЙ

РЕЗЮМЕ

Авторы делают попытку выяснить основные причины хрупкости в свете недавно опубликованных ими наблюдений [5,6], имевших целью проследить за происходящими в железе преобразованиями во время нагрева.

Они приходят к следующим выводам:

1. Горячая хрупкость появляется вследствие преобразований, сопровождающихся уменьшением средних значений сил металлической связи, которые происходят в стали во время нагрева. Эти преобразования связаны с уровнем энергии атомов железа, который определяет изменения электронной конфигурации некоторых из этих атомов таким образом, что устанавливается равновесное состояние с минимальной свободной энергией.

2. Хрупкость при более низких температурах чем те, при которых происходят упомянутые преобразования, обязана своим происхождением некоторым легирующим элементам, которые могут привести частично к необратимым и неоднородным преобразованиям железа, группируя атомы с более слабыми металлическими связями, главным образом, у границ, приграничных зон и у других неровностей кристаллов. Таким образом сохраняется в холодном состоянии горячая хрупкость и определяется, в общем разрыв между кристаллами.

3. Хрупкость отпуска является хрупкостью феррита, появившейся в промежутке температур 346° ÷ 600° С, к которой могут добавиться явления неоднородности вдоль границ бывших аустенитных зерен. Такие неоднородности вызываются аустенитизацией в области, где аустенит имеет ослабленные металлические связи.

4. В случае хрупкости отпуска легирующие элементы с количеством металлических связей большим (v= 6), чем у железа (v= 5,78), вызывают уменьшение хрупкости путем „займа" связующих электронов. С другой стороны, присутствие некоторых элементов с меньшим количеством металлических связей аннулирует эффект уменьшения хрупкости и за некоторыми пределами определяет даже ее увеличение. Обычно применяемыми элементами с количеством металлических связей большим чем у железа, являются Ni, Co, Mo и W и имеют гаммагенный характер.

Магнезий, который может иметь либо 4, либо 6 металлических связей, в некоторых определенных условиях является элементом, способствующим повышению хрупкости. Хром, также имеющий v= 6 и v=3, способствует в еще более высокой степени увеличению хрупкости и является альфагенным.

5. Влияние различных элементов на хрупкость отпуска возрастает по мере понижения количества металлических связей; но при одном и том же количестве металлических связей хрупкость отпуска повышается одновременно с увеличением атомного радиуса. В случае элементов с количеством металлических связей, равным 3, и сравнительно большим атомным радиусом (например, Sb) влияние на хрупкость может распространиться даже за пределы температурного промежутка, в котором обычно появляется хрупкость отпуска (346°÷ 600°). Это распространение имеет место также и для элементов с количеством металлических связей, равным 2 или менее 2-х.

6. Температурные промежутки с пониженным средним соотношением металлических связей появляются как на кривых расширения (чертеж I, рис. 1) — из-за увеличения расширения — так

и на эндоэлектрических диаграммах (чертеж II), где соответствуют зонам максимума „эндоэлектрического" тока (5,6). Это указывает, что эндоэлектрический ток возрастает благодаря освобождающимся электронам, выходящим из металлической связи. Температурные промежутки с пониженным средним соотношением металлических связей соответствуют температурным промежуткам появления горячей хрупкости, а механизм ее сохранения и в холодном состоянии аналогичен указанному для хрупкости отпуска и является действительным для всех хрупкостей.

7. Важность с физической точки зрения точки *b* Чернова связана с существованием первой зоны повышенных средних металлических связей за точкой A_{c3}.

Эта точка ясно появляется на эндоэлектрических диаграммах (чертеж II) и на температурных спектрах (53).

8. Сделанные с целью выявления основных причин появления хрупкости выводы дают возможность объяснить скрытый механизм, лежащий в основе различных способов термообработки.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема изменения ударной вязкости железа, сталей и других сплавов железа в зависимости от температуры.

Рис. 2. — Схематический состав изменения ударной вязкости в зависимости от температуры в случае стали с хрупкостью отпуска в „неохрупненном" состоянии — кривая 1 и в „охрупненном" состоянии — кривая 2.

Рис. 3. — Сравнение кривых разлома при испытании ударной вязкости „неохрупненной" стали с хрупкостью отпуска — кривая 1 и „охрупненной" — кривая 2, с учетом изменения процента разрыва волокон в зависимости от температуры.

Рис. 4. — Изменение ударной вязкости углеродистых отожженных сталей в зависимости от температуры. По данным технической литературы [55, 56].

Рис. 5. — Изменение переходной температуры в зависимости от температуры и продолжительности отпуска в стали с 1,38 % Cr; 0,25 % C; 0,30 % Mn; и 0,044 % P. Переходная температура зависит от определенной энергии разлома. Сталь отпущена до появления хрупкости при 650° C охлаждением водой. Рисунок по Б. С. Уодфайну [1], согласно произведенным Г. Видалем определениям [7].

Чертеж I. Сравнение между расширением и некоторыми механическими свойствами в зависимости от температуры.

Кривая 1. Расширение высокого чистого железа (99,98 % Fe; 0,09 %0).

Кривая 2. Изменение переходной температуры в зависимости от температуры отпуска для стали с 0,25 % C; 1,38 % Cr; 0,30 % Mn; 0,44 % P, закаленной и отпущенной в течение одного часа при 650° C, охлажденной водой и затем отпущенной для получения хрупкости при различных температурах таким образом, чтобы получить максимальную переходную температуру для каждого отпуска. Рис. по Б. Е. Гопкинсу [2].

Кривая 3. Ударная вязкость железа Армко в зависимости от температуры.

Кривая 4. Ударная вязкость малоуглеродистой мартеновской стали в зависимости от температуры. Кривые 3 и 4 были вычерчены по С. Эпштейну [54].

Кривая 5. Изменение сужения в зависимости от температуры при испытании на растяжение образца рельсовой стали.

Кривая 6. Изменение удлинения в зависимости от температуры образца рельсовой стали.

Кривая 7. Изменение сопротивления разрыву в зависимости от температуры для образца той же рельсовой стали. Кривые 5,6 и 7 были вычерчены по литературным данным [44].

Чертеж II. Изменение эндоэлектрического тока в зависимости от температуры в электролитном железе, отожженом в течение 3 часов в водороде и затем в течение 6 часов в вакууме. Один милиметр на ординате представляет ток в 10^{-8} а. Образец железа имеет размеры $4 \times 4 \times 15$ мм., проводники платиновые. Определение производится в вакууме.

OBSERVATIONS SUR LES CAUSES DE FRAGILITÉ DES ACIERS

RÉSUMÉ

Se basant sur les observations qu'ils ont récemment publiées [5], [6], les auteurs présentent de nouveaux points de vue sur les changements subis par le fer, au cours du chauffage. Ils arrivent aux conclusions suivantes :

1. Les fragilités à chaud sont dues à des changements, que subit l'atome de fer au cours du chauffage, celles-ci étant accompagnées de diminutions des valeurs moyennes des forces des liaisons métalliques. Les changements de ce genre affectent le niveau énergétique d'un certain nombre d'atomes de fer, et déterminent des modifications de leur configuration électronique, de manière à établir un état d'équilibre qui correspond au minimum de l'énergie libre.

2. Aux températures plus basses que celles où ces changements interviennent, les fragilités sont dues à l'influence des éléments d'addition. Ceux-ci peuvent faire que les changements subis par le fer soient — en total, ou en partie — irréversibles et non homogènes, du fait que les atomes à liaisons métalliques plus faibles sont groupés au voisinage des joints des grains, des sous-joints et des autres irrégularités structurales. La conséquence en est que la fragilité à chaud est maintenue à la température ambiante, ce qui détermine, en général, des fractures intergranulaires.

3. La fragilité de revenu est la fragilité qu'acquiert la ferrite, lors de son passage par l'intervalle de températures compris entre 346° et 600°C ; mais à laquelle peuvent se superposer des phénomènes de non-homogénéité le long des anciens joints des grains austénitiques. Ces non-homogénéités interviennent au cours des austénitisations pratiquées dans le domaine où les liaisons métalliques de l'austénite subissent un affaiblissement.

4. Dans le cas de la fragilité de revenu, les éléments dont le nombre de liaisons métalliques est plus grand ($v = 6$), par rapport à celles du fer ($v = 5{,}78$), ont comme conséquence des diminutions de fragilité, causées par des échanges (prêts) d'électrons de liaison. Par contre, la présence d'éléments ayant un nombre plus réduit de liaisons métalliques est de nature à contrecarer la diminution de la fragilité et, au-delà de certaines limites, détermine même une augmentation de celle-ci. Les éléments usuels, dont le nombre de liaisons métalliques est plus grand

que celui du fer, sont : Ni, Co, Mo et Tu et possèdent un caractère gammagène.

Le manganèse, du fait qu'il peut avoir parfois six liaisons métalliques, et parfois quatre, peut être fragilisant lui aussi, dans certaines conditions. De même, le chrome, ayant $v = 6$ et $v = 3$, est plus fragilisant que le manganèse et, en même temps, alphagène.

5. Dans le cas de la fragilité de revenu, l'influence fragilisante des différents éléments augmente lorsque le nombre des liaisons métalliques diminue. Pour un même nombre de liaisons métalliques, elle augmente quand le rayon métallique croît. Dans le cas des éléments dont le nombre de liaisons métalliques est 3, et si le rayon atomique est relativement grand — comme celui de l'antimoine, par exemple — l'action fragilisante peut s'étendre même au-delà de l'intervalle où celle-ci intervient normalement au cours du revenu (346°—600°C). La même extension se produit dans le cas des éléments dont le nombre de liaisons métalliques est 2, ou encore plus petit.

6. Les intervalles de températures auxquels correspondent des proportions plus réduites de liaisons métalliques sont marqués sur les courbes de dilatation (Planche I, courbe *1*) — par des augmentations de la dilatation — ainsi que sur les diagrammes endoélectriques (Planche II), où ils correspondent à des maxima du courant endoélectrique [5], [6]. Ceci montre que le courant endoélectrique augmente par la mise en liberté des électrons qui sortent de la liaison métallique. Les intervalles de températures à proportions moyennes de liaisons métalliques plus réduites correspondent aux intervalles de fragilité à chaud. Le mécanisme par lequel la fragilité se maintient à froid est similaire à celui qui vient d'être mentionné pour la fragilité de revenu. Il est d'ailleurs valable pour toutes les fragilités.

7. La signification physique du point *b* de Tchernoff est liée à l'existence de la première zone à liaisons métalliques augmentées, et qui se place au-delà du point A_{c3}.

Ce point est clairement marqué sur les diagrammes endoélectriques (Planche II) et sur les spectres de température [53].

8. Les constatations ayant trait à l'interprétation des fondements des causes de la fragilité font entrevoir la possibilité d'une mise au point des phénomènes intimes qui sont à la base des différents traitements thermiques.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Schéma de la variation de la résilience du fer, des aciers et d'autres alliages du fer, en fonction de la température.

Fig. 2. — Composition schématique de la variation de la résilience en fonction de la température, dans le cas d'un acier susceptible de fragilité de revenu, à l'état non fragilisé (courbe *1*) et à l'état fragilisé (courbe *2*).

Fig. 3. — Comparaison entre les courbes de rupture au choc d'un acier susceptible de fragilité de revenu, non fragilisé (courbe *1*) et fragilisé (courbe *2*), en considérant la variation de la proportion de la rupture fibreuse en fonction de la température.

Fig. 4. — Variation de la résilience des aciers au carbone, recuits, en fonction de la température. D'après des données cueillies dans quelques travaux de recherches [55], [56].

Fig. 5. — Variation de la température de transition en fonction de la température de revenu et de la durée de revenu d'un acier à 1,38% de chrome; 0,25% de carbone; 0,30% de manganèse et 0,044% de phosphore. Température de transition en fonction d'une énergie de rupture de valeur déterminée. Acier revenu avant fragilisation à 650°C et refroidi à l'eau. Figure d'après B. C. Woodfine [1], conformément aux déterminations faites par G. Vidal [7].

Planche I. — Comparaisons entre la dilatation et quelques propriétés mécaniques, en fonction de la température.

— Courbe *1*. Dilatation du fer de grande pureté (99,98% Fe; 0,09% O).

— Courbe *2*. Variation de la température de transition en fonction de la température, d'un acier — à 0,25% de carbone; 1,38% de chrome; 0,30% de manganèse et 0,044% de phosphore — trempé, revenu une heure à 650°C, refroidi à l'eau, puis revenu, pour fragilisation, à de différentes températures, de manière à déterminer la température maximum de transition pour chaque opération de revenu. Figure d'après B. E. Hopkins [2].

— Courbe *3*. Résilience du fer Armco en fonction de la température.

— Courbe *4*. Résilience d'un acier Martin peu carburé, en fonction de la température. Les courbes *3* et *4* ont été tracées d'après S. Epstein [54].

— Courbe *5*. Variation de la réduction de section en fonction de la température, lors de l'essai de traction d'un acier à rails.

— Courbe *6*. Variation de l'allongement d'un acier à rails, en fonction de la température.

— Courbe *7*. Variation de la résistance à la traction du même acier à rails, en fonction de la température. Les courbes *5*, *6* et *7* ont été tracées d'après des données cueillies dans différents travaux [44].

Planche II. — Variation du courant endoélectrique avec la température, dans le cas d'un fer électrolytique, recuit pendant 3 heures dans l'hydrogène et ensuite 6 heures dans le vide. Un mm de l'ordonnée représente un courant de 10^{-8} A. L'échantillon de fer avait les dimensions 4 mm × 4 mm × 15 mm; les conducteurs étaient en platine. Déterminations faites dans le vide.

BIBLIOGRAFIE

1. B. C. Woodfine, J. Iron Steel Inst., *173*, 229 (1953).
2. B. E. Hopkins, Special Report, nr. 64, Iron and Steel Inst., (1959).
3. T. Ko și D. Hanson, J. Iron Steel Inst., *164*, 51 (1950).
4. V. D. Sadovski, Metallovedenia i obrabotka metallov, *6*, 24 (1957).
5. O. Bolgiu, M. Bolgiu, Tr. Negrescu, Studii și cercetări de metalurgie, *4*, p. 471 (1960).
6. O. Bolgiu, M. Bolgiu, Tr. Negrescu, Revue Roumaine de Métallurgie, *1*, *9* (1961).
7. G. Vidal, Rev. Mét., *42*, 149 (1945).
8. A. Preece, R. D. Carter, J. Iron Steel Inst., *173*, 387 (1953).
9. B. C. Woodfine, J. Iron Steel Inst., *173*, 240 (1953).
10. G. N. J. Gilbert, B.C.I.R.A.J. Les. Dev., *5*, *5*, 249 (1954).
11. J. M. Capus și G. Mayer, The British J. of Metals, *62*, *372*, 133 (1960).
12. L. Colombier, Rev. Mét., *8* (1955).
13. A. P. Guliaev, P. N. Neverova-Scobeleva, Metallovedenia i obrabotka metallov, *4*, (1957).
14. G. W. Austin, A. R. Entwise, G. C. Smith, J. Iron Steel Inst., *173*, 376 (1953).
15. V. I. Prosvirin, E. I. Kvasnina, Metallovedenia i obrabotka metallov, *2* (1956).
16. A. M. Veingarten, Sthal (1947).
17. A. P. Guliaev, Matallovedenia. Oborongiz, 1951.
18. W. F. Jusupov., G. P. Massrura, Trudii Instituta fiziki metallov UFAN, **18**, (1956).
19. M. M. Steinberg, A. A. Popov. Zavodska laboratori, *11* (1952).
20. N. N. Davidenkov, „J.T.F.", **18**, *3* (1953).
21. L. Grenet, J. Iron Steel Inst., *II*, 392 (1919).
22. W. Bischof, Arch. Eisenhütenwesen, **8**, *1*, 293 (1935); Metalurgist, **10**, *6*, 43 (1935).
23. G. Riedrich, Arch. Eisenhütenwesen, **21**, 165 (1950).
24. S. R. Maloof, Trans. Amer. Soc. Metals, *44*, 264 (1952).

25. A. R. WEILL, Compt. Rend., *230*, 652 (1950).
26. P. A. JACQUET, H. BUCKLEE, A. C. WEILL., Compt. Rend., *231*, 411 (1951).
27. M. L. BERNSTEIN, H. B. KOROLEVA, Metallovedenie o obrabotka metallov, *2* (1957).
28. V. D. SADOVSKI, K. A. MALISEV, B. G. SAZONOV, Prevrasenia prinasreve smali. Metallurgizdat, 1953, 80.
29. V. D. SADOVSKI, Trudii instituta fizikimetallov, *20*, 303 (1958).
30. B. ROTENSTEIN, N. DRĂGAN, Studii și cercetări de metalurgie, *3*, *3*, 259 (1958); Ibidem, *4*, *2*, 127 (1959).
31. H. LE CHATELIER, J. Iron Steel Inst., 1919, *II*, 393 (1919).
32. Z. JEFFRIES, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 1922, *67*, 56 (1922).
33. E. I. KVASNINA, V. I. PROSVIRIN, „Izv. AN. SSSR", OTN, *1* (1955).
34. V. S. MESAKIN, Metallovedenia i obrabotka metallov, *7* (1956).
35. V. I. PROSVIRIN, E. I. KVASNINA, Metallovedenia i obrabotka metallov, *2*, 34 (1956).
36. D. Mc. LEAN, L. NORTHCOTT, J. Iron Steel Inst., 1948, *158*, 169 (1948).
37. L. D. JAFFE, J. Iron Steel Inst., *164*, 1 (1950).
38. M. M. STEINBERG, V. Z. ZADOVSKI, A. V. DEMAKOVA, Metallovedenie i obrabotka metallov, *6* (1956).
39. H. ESSER, W. EILANDER., Arh. Eisenhüttenwesen, *4*, *31*, 123 (1930).
40. J. W. SPRETNAK, R. SPEISER, Trans. Amer. Soc. Metals, *43*, 734 (1951).
41. P. B. MIHAILOV-MIKHEEV, Metallovedenia i obrabotka metallov, 2, 23 (1956).
42. G. SIROVICH, Gazzetta chimica italiana, *53*, 674 (1923).
43. — Atti della Societa Italiana per il Progresso delle Scienze, XIV Riunione. Pavia, 24—28 mai, 1925.
44. G. W. QUICK, Bur. Stand J. Research, *8*, 191 (1932).
45. I. P. KISLIAKOV, Jurnal prieladnoi himii, **XII**, *11*, 1668 (1939).
46. M. OKAMOTO, R. TONAKO, R. ITO, J. Iron Steel Inst. of Japan, *46*, *9*, 961 (1960).
47. O. BOLGIU, Studii și cercetări de metalurgie, **IV**, *4*, 477, (1960); Revue Roumaine de Mét., **IV**, 83 (1959).
48. P. CHEVENARD, X. WACHÉ, *Les hautes températures et leurs utilisations en Chimie* publicată sub direcția lui P. Lebeau, Masson et Cie, Paris, **I**, 1950, 224.
49. L. PAULING, J. Am. Chem. Soc., **69**, 942 (1947); Proc. Royal Soc. Londra, *A 196*, 343 (1949).
50. A. H. COTTRELL, *Theoretical Structural Metallurgy*, p. 132, Edward Arnold, Ltd., Londra.
51. L. S. DARKEN, R. W. GURRY, M. B. BEVER, *Physical Chemistry of Metals*, Mc. Graw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, Londra, 1953, 67—70.
52. E. PIWOWARSKY, B. BOZIC, E. SÖHNCHEN., Z. Ver. Deutsch. Ing., *77*, 463 (1933).
53. M. BOLGIU, Revue Roumaine de Métallurgie, **III**, 113 (1958).
54. S. EPSTEIN, Proc. Am. Soc. Test. Mat., **32**, partea 2, 293 (1932).
55. O. REINHOLD, Ferrum, **13**, 97, 116, 129 (1916).
56. L. GUILLET și L. REVILLON, Rev. de Mét., Mém., **6**, 94 (1909).

ASUPRA ANOMALIEI PREZENTATE DE CURBELE DILATOMETRICE ALE CINETICII TRANSFORMĂRII IZOTERME A AUSTENITEI LA UNELE OȚELURI

DE

TRAIAN DUMITRESCU, CONSTANTIN ȘT. IONESCU și colaboratori

Studiul transformării izoterme a austenitei în intervalul subcritic, se efectuează în mod obișnuit prin înregistrarea variației unei proprietăți fizice a oțelului, în funcție de timp.

Metoda microscopică, folosită inițial pentru studiul transformării izoterme a austenitei, datorită volumului mare de determinări necesare pentru fiecare temperatură, se utilizează în majoritatea cazurilor ca metodă ajutătoare, pentru completarea și verificarea datelor obținute prin una din metodele fizice.

Proprietățile folosite pentru studiul cineticii transformării austenitei sînt : dilatația liniară, permeabilitatea magnetică și rezistivitatea electrică. Valorile acestor proprietăți fizice sînt sensibil diferite pentru austenită și pentru constituenții de transformare a austenitei și variază proporțional cu cantitatea de austenită descompusă.

Indiferent de metoda de cercetare, cinetica transformării izoterme a austenitei este reprezentată printr-o curbă, care, într-un sistem de axe de coordonate în care în abscisă este trecut timpul, iar în ordonată cantitatea de austenită transformată, are alura arătată în figura 1.

Începutul transformării austenitei, care coincide cu sfîrșitul perioadei de incubație, și sfîrșitul transformării austenitei se află în punctele în care tangentele la curbă sînt orizontale, punctele *a* și *b* din figura 1.

Cînd cinetica transformării izoterme a austenitei este studiată dilatometric, sînt cazuri în care partea finală a curbei, în loc să se termine printr-un palier, prezintă o depresiune, ceea ce constituie o anomalie.

Astfel de curbe au fost stabilite de D. Niconoff [1] pentru un oțel cu călibilitate mare, un oțel SAE 4340, și de M. Casadio și

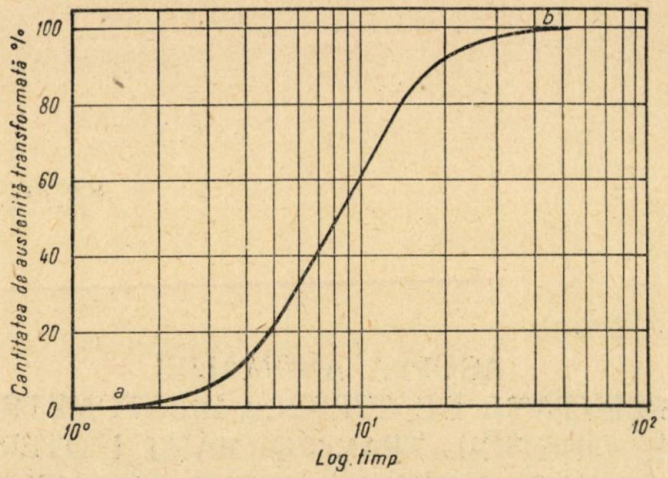


Fig. 1. — Curba cineticii transformării izoterme a austenitei.

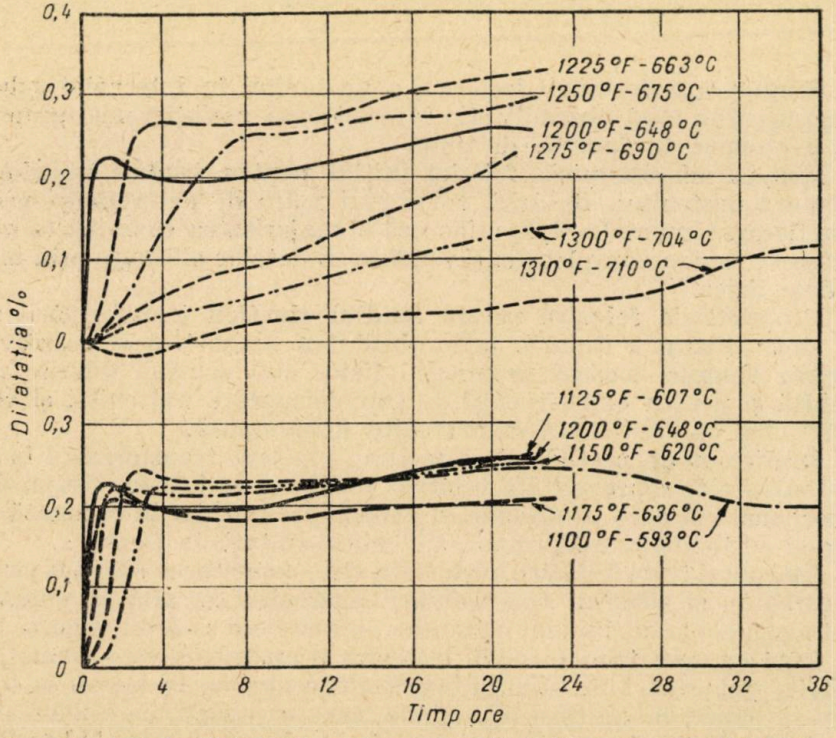


Fig. 2. — Curbele dilatometrice ale transformării izoterme a austenitei pentru oțelul SAE 4340, după D. Niconoff.

M. Ferrero [2], pentru oțeluri cu călibilitatea mică, oțelurile UNI 50S5 și UNI 55SCN5.

Curbele obținute de D. Niconoff sînt arătate în figura 2, iar tipul de curbe obținute de Casadio și Ferrero este ilustrat în figura 3.

D. Niconoff, studiind transformarea austenitei într-un oțel cu călibilitate mare, a folosit pentru menținerea izotermă a oțelului un cuptor cu atmosferă de aer și a măsurat temperatura cu un termocuplu introdus în epruvetă. Temperatura cuptorului a fost reglată automat cu o precizie de ±2,8°C.

M. Casadio și M. Ferrero au folosit un cuptor cu baie de săruri, iar tubul de cuarț în care se afla epruveta a prezentat o fereastră, pentru o cît mai rapidă și mai bună uniformizare a temperaturii epruvetei și băii de săruri. În felul acesta, nu a putut fi măsurată temperatura epruvetei, ci numai temperatura băii de săruri.

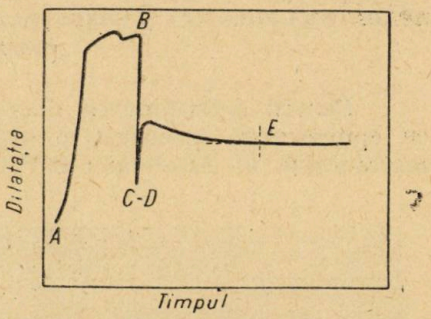


Fig. 3. — Curba dilatație/timp pentru oțelurile UNI 50S5 și 55SCN5 la temperatura de transformare cuprinsă între 500 — 650°C, după M. Casadio-M. Ferrero.

D. Niconoff nu dă o explicație anomaliei curbelor, întrucît în lucrarea respectivă, studiul cineticii transformării izoterme a austenitei nu ocupă decît un loc secundar.

M. Casadio și M. Ferrero, analizînd cauzele acestei anomalii, au ajuns la concluzia că poate fi atribuită unui fenomen de coalescență a cementitei, care are loc la sfîrșitul procesului de transformare a austenitei sub influența temperaturii.

Examinînd curbele cineticii transformării austenitei în oțelul SAE 4340, obținute de D. Niconoff, constatăm că depresiunea curbelor este cu atît mai accentuată cu cît temperatura la care au fost determinate curbele este mai mică, prezentînd o valoare maximă pentru temperatura corespunzătoare vitezei maxime de transformare a austenitei. Cu alte cuvinte admițînd că depresiunea curbelor este efectul unui fenomen de coalescență, așa cum susțin Casadio și Ferrero, ar trebui să admitem totodată că acest fenomen se manifestă cu atît mai intens cu cît temperatura este mai mică, ceea ce este contrar modului normal de desfășurare a procesului de coalescență.

Autorii în cadrul unor cercetări mai vaste de stabilire a diagramelor de transformare izotermă a austenitei pentru oțelurile romînești, au obținut curbe prezentînd aceeași anomalie, în cazul unor oțeluri cu călibilitate mică. Din punct de vedere practic, prezența acestei anomalii a provocat dificultăți experimentale în urmărirea procesului de transformare a austenitei și o oarecare incertitudine la determinarea exactă a începutului și sfîrșitului procesului de transformare.

Lucrarea de față are ca obiect explicarea anomaliei curbelor dilatometrice ale cineticii transformării izoterme a austenitei, atît pentru interesul științific pe care-l prezintă, cît și pentru importanța practică a problemei, sub aspectul eliminării dificultăților experimentale amintite, precum și pentru stabilirea domeniului de aplicare a metodei dilatometrice la determinarea diagramelor TTT ale oțelurilor.

APARATURA FOLOSITĂ ȘI CONDIȚIILE CURENTE DE LUCRU PENTRU DETERMINAREA DIAGRAMELOR TTT

Pentru determinarea diagramelor TTT s-a folosit un dilatometru cu comparator, proiectat și construit în cadrul Centrului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., arătat în figura 4. Acesta se compune

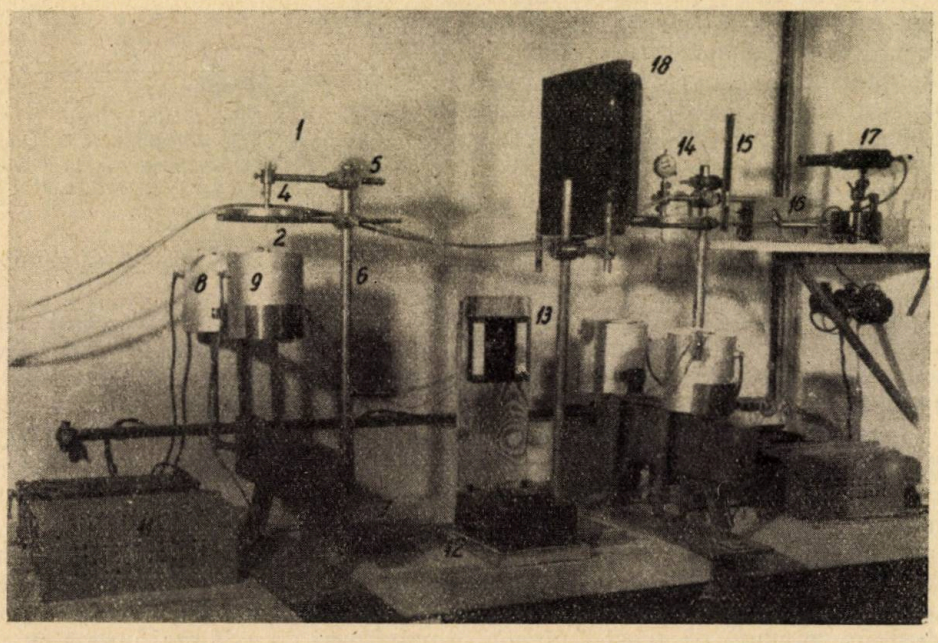


Fig. 4. — Instalația pentru studiul dilatometric al transformării izoterme a austenitei. Stînga—rezultatele sînt urmărite pe microcomparator; dreapta — rezultatele sînt înregistrate pe peliculă foto.

din : un comparator (*1*), cu care se pot determina cu precizie variații de lungime de 0,001 mm; un tub de cuarț (*2*), în care se introduc epruveta de studiat și o baghetă de cuarț, care transmite dilatația epruvetei microcomparatorului; o montură metalică (*4*), în care se fixează prin șuruburi de presiune microcomparatorul (*1*) și tubul de cuarț (*2*), asigurîndu-se astfel un contact intim între tija microcomparatorului și bagheta de

cuarț; un braț metalic orizontal (*5*) și un picior metalic vertical (*6*), care împreună cu placa de bază (*7*), asigură rigiditatea și verticalitatea sistemului comparator-tub de cuarț; două cuptoare (*8* și *9*), cu rezistență

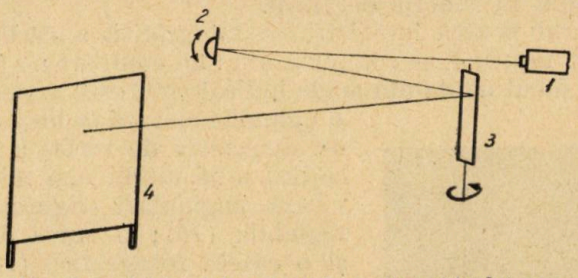


Fig. 5. — Schema de principiu a dispozitivului pentru înregistrarea foto a curbei de transformare izotermă a austenitei.

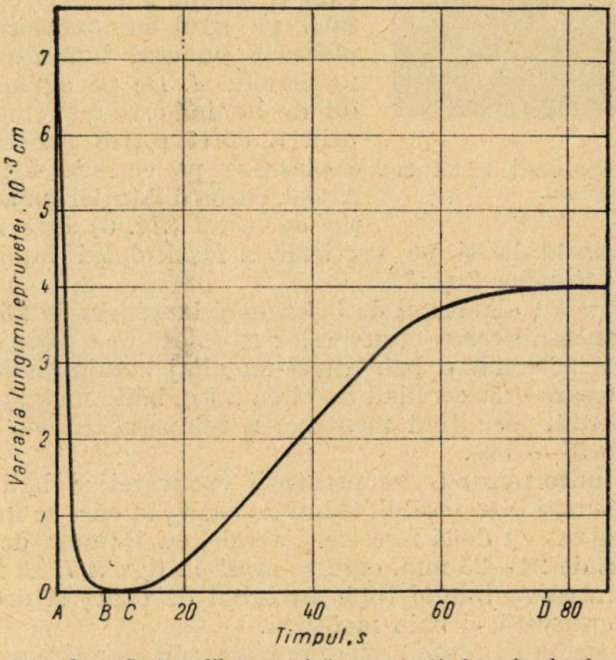


Fig. 6. — Curba dilatometrică reprezentînd perioada de răcire cu incubația (*A-C*) și perioada de transformare izotermă a austenitei (*C-D*), la 650°C, pentru OSC8. Austenitizarea : 850°C.

electrică și cu creuzet pentru baia metalică ; un schimbător de cuptoare (*10*) de tip AKULOV, care permite schimbarea cuptoarelor în mai puțin de 0,5 secunde ; două autotransformatoare (*11*), pentru reglarea încălzirii cuptoarelor ; un milivoltmetru clasă 0,5% (*12*) și un comutator pentru termocuple (*13*).

Pentru eliminarea factorilor subiectivi care intervin la citirea valorilor indicate de microcomparator, dilatometrul a fost modificat și completat după o schemă originală, pentru înregistrarea fotografică a variației lungimii epruvetei în funcție de timp.

Dilatometrul pentru înregistrarea fotografică a curbelor, arătat în partea dreaptă a figurii 4, se compune din : un comparator (*14*) pe al cărui ax orizontal, în locul unuia din acele indicatoare, este montată o oglindă ; o oglindă montată pe un ax vertical (*15*) ; un dispozitiv de rotire a oglinzii *15*, în cadrul unui unghi mai mic de 90°, cu o viteză unghiulară riguros constantă și reglabilă (*16*) ; o sursă de lumină (*17*) și o casetă fotografică (*18*).

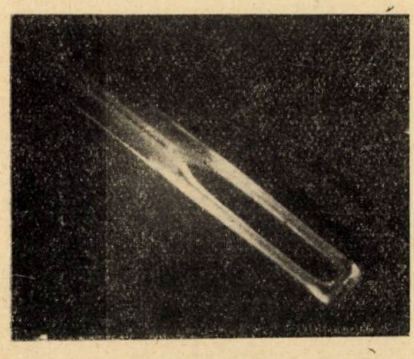


Fig. 7. — Tubul de cuarț folosit în experiențe.

Schema optică a dilatometrului este arătată în figura 5. Fasciculul luminos emis de lampa *1* cade pe oglinda *2*, montată pe axul comparatorului, care deplasează punctul luminos pe verticală pe ecranul *4*. De pe oglinda *2*, fasciculul de lumină este reflectat pe oglinda *3*, prin a cărei rotire punctul luminos se deplasează pe ecranul *4* pe orizontală. Astfel, curba dilatației epruvetei în funcție de timp (fig. 6) este rezultatul devierilor pe orizontală și pe verticală a fasciculului luminos, realizate prin rotația oglinzilor *2* și *3*.

Epruvetele au diametrul de 3,4 mm și lungimea de 25 mm.

Pentru austenitizarea epruvetelor se folosește o baie de cositor, iar pentru călirea izotermă o baie dintr-un aliaj staniu-plumb. Greutatea metalului în fiecare creuzet fiind de circa 2 kg, băile metalice au o inerție termică suficientă, permițînd menținerea temperaturii cu o variație de $\pm 1°C$ timp de 5—6 ore.

Pentru uniformizarea temperaturii epruvetei și băii metalice cît mai rapid și cît mai bine posibil, tubul de cuarț, în care se introduce epruveta este prelucrat cu două ferestre laterale, cu lățimea de 3,6—3,7 mm și cu lungimea de 24—25 mm, cum se arată în figura 7. În felul acesta se realizează intrarea metalului topit în tubul de cuarț și deci un contact perfect între epruvetă și baia metalică.

Temperaturile în timpul experiențelor, atît la austenitizare cît și la călirea izotermă, au fost măsurate în băile metalice cu termocuple Pt—PtRh, protejate cu tuburi de cuarț cu pereți subțiri.

EXPERIENȚELE EFECTUATE ȘI REZULTATELE OBȚINUTE

Cercetările au fost făcute asupra unei serii de oțeluri cu călibilitate variabilă. În prezenta lucrare vom limita expunerea experiențelor și rezultatelor obținute numai la două cazuri specifice și anume : la oțelul Arc2

și OSC8, primul oțel avînd călibilitatea relativ mare, iar cel de-al doilea avînd o călibilitate mică.

Compozițiile chimice ale oțelurilor sînt cuprinse în tabela 1.

Tabela 1

Tipul oțelului	Compoziția chimică							
	C%	Mn%	Si%	P%	S%	Cr%	Ni%	Cu%
OSC8	0,80	0,32	0,28	0,018	0,008	0,04	0,06	0,16
Arc2	0,46	0,75	0,16	0,016	0,008	0,98	0,07	0,14

Mărimea grăuntelui ereditar de austenită, determinată prin metoda cementării, corespunde pentru ambele oțeluri punctajului 6—7, după STAS 5490-56, iar mărimea reală a grăuntelui de austenită, determinată

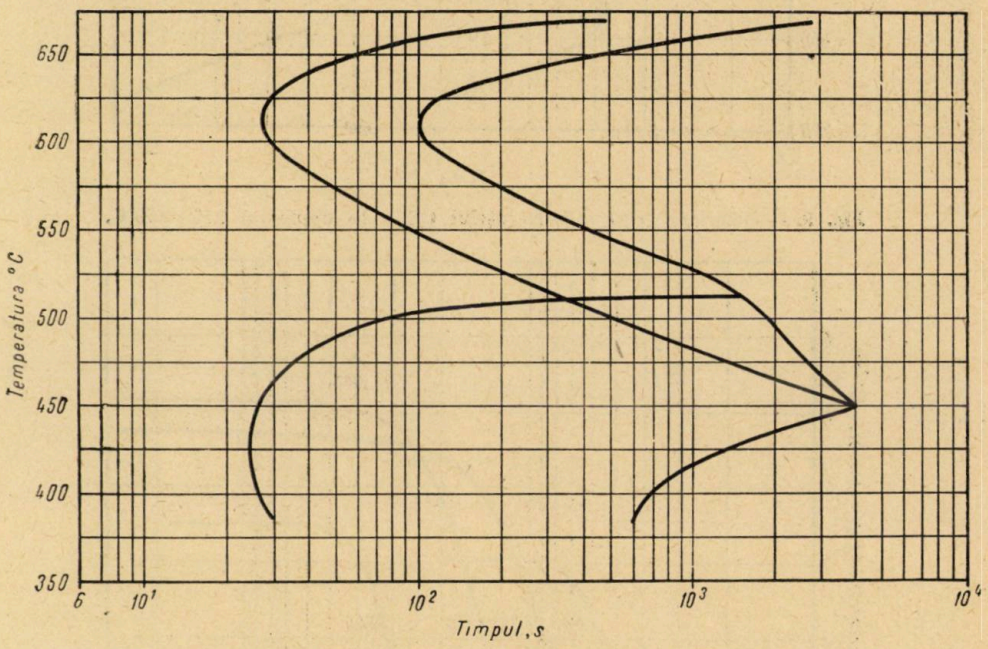


Fig. 8. — Diagrama TTT pentru oțelul Arc2 în domeniul 400—675°C.

prin călire întreruptă de la temperatura de austenitizare, de 850°C, corespunde pentru ambele oțeluri punctajului 11, după același STAS.

În figurile 8 și 9 sînt date porțiuni din diagramele TTT ale oțelului Arc2 și OSC8.

Perioada minimă de incubație pentru oțelul Arc2 este de 23 secunde, iar pentru OSC8 este de 1 secundă.

Diagrama TTT a oțelului Arc2, pe întreg intervalul de temperaturi subcritice a fost construită exclusiv pe baza curbelor cineticii transfor-

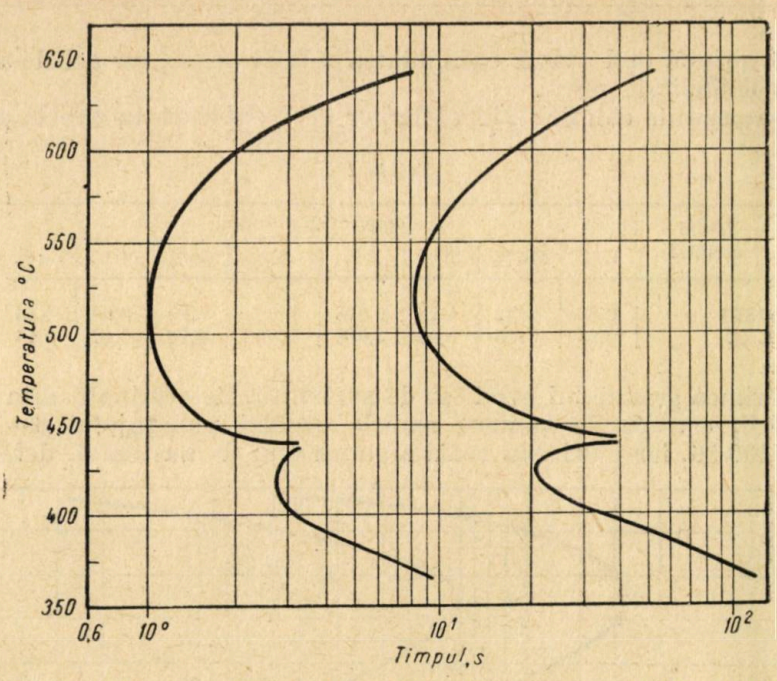


Fig. 9. — Diagrama TTT pentru oțelul OSC8 în domeniul 375—650°C.

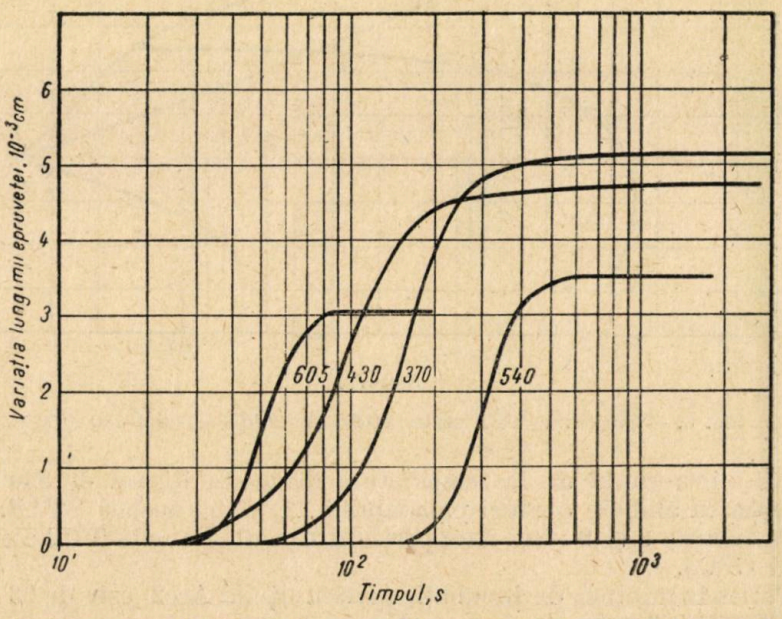


Fig. 10. — Variația lungimii epruvetei pentru oțelul Arc2, în timpul transformării austenitei la diverse temperaturi.
Dimensiunile epruvetei : $l = 25$ mm ; $\varnothing = 3{,}4$ mm.

mării izoterme a austenitei, stabilite dilatometric. Datele obținute au fost verificate microscopic.

Curbele cineticii transformării izoterme a austenitei în cazul oțelului Arc2 au o alură normală, ca în figura 10, unde sînt arătate curbele obținute pentru temperaturile 370, 430, 540 și 605°C.

Diagrama TTT a oțelului OSC8, în intervalul de temperaturi 375—630°C, corespunzător unor perioade de incubație cu durată mai mică de

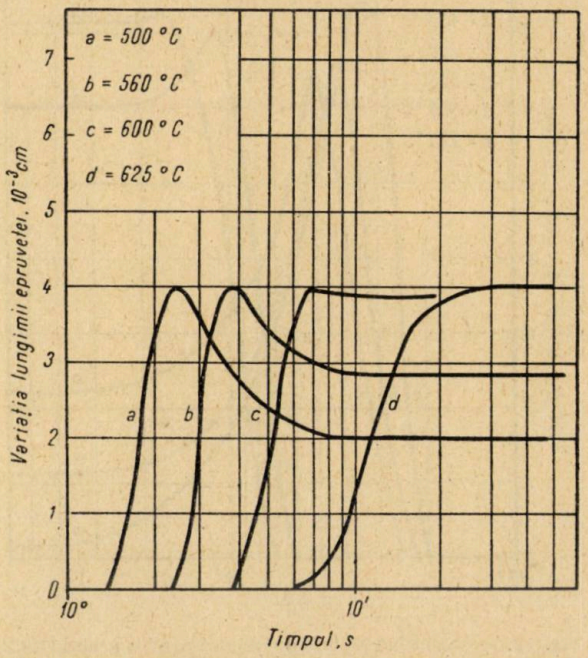


Fig. 11. — Variația lungimii epruvetei pentru oțelul OSC8, în timpul transformării austenitei la diverse temperaturi. Dimensiunile epruvetei: $l = 25$ mm, $\varnothing = 3{,}4$ mm.

6 secunde, a fost construită pe baza cineticii transformării izoterme a austenitei, stabilită cu metoda microscopică, asociată cu cea dilatometrică.

În intervalul 500—620°C, curbele dilatometrice ale cineticii transformării izoterme a austenitei au prezentat în partea finală o contracție mai mare sau mai mică, în funcție de temperatură, după cum se arată în figura 11.

Se constată, cu multă evidență, că amplitudinea contracției în intervalul 500—620°C este cu atît mai mică cu cît temperatura este mai ridicată, de altfel așa cum s-a observat și în cazul curbelor stabilite de D. Niconoff.

În ipoteza în care am admite că fenomenul de coalescență ar fi cauza principală care contribuie la apariția acestei anomalii, ar fi normal ca amplitudinea anomaliei să fie cu atît mai mare cu cît temperatura la care se desfășoară transformarea austenitei este mai mare.

Avînd în vedere că această anomalie nu apare în cazul oțelurilor care au o perioadă de incubație mare și că se manifestă numai la oțelurile cu o perioadă de incubație mică, iar că în cazul aceluiași oțel are o intensitate cu atît mai mare cu cît temperatura este mai scăzută, corespunzător cu cît perioada de incubație este mai mică, am presupus că această anomalie nu este consecința transformării austenitei sau modificării consti-

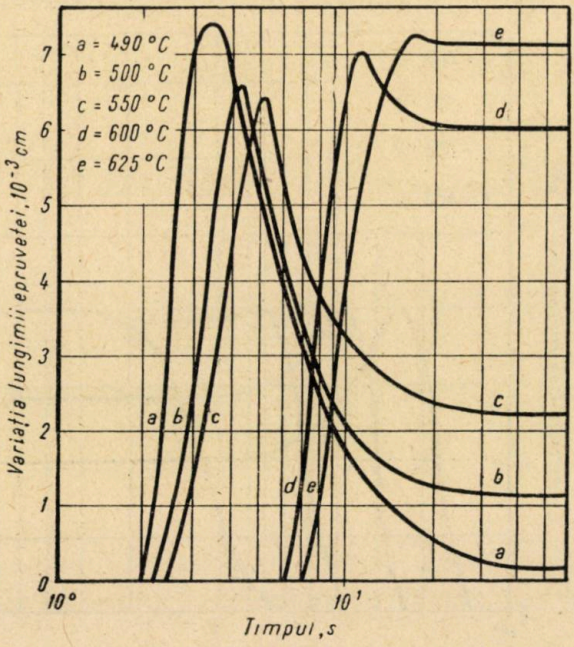


Fig. 12. — Variația lungimii epruvetei pentru oțelul OSC8, în timpul transformării austenitei la diverse temperaturi. Dimensiunile epruvetei: $l = 50$ mm; $\varnothing = 3{,}6$ mm.

tuenților de transformare ai austenitei, ci este legată direct de condițiile de experimentare.

Pentru verificarea acestei ipoteze am efectuat o serie de experiențe folosind o epruvetă mai mare, avînd diametrul de 3,6 mm și lungimea de 50 mm, o epruvetă de două ori mai mare decît cea întrebuințată în mod curent. Restul condițiilor de experimentare au fost menținute neschimbate.

Curbele cineticii transformării izoterme a austenitei obținute, în aceste condiții, pentru oțelul OSC8, sînt arătate în figura 12.

Din examinarea curbelor din figurile 11 și 12 reiese clar că relația dintre temperatura și amplitudinea anomaliei curbelor dilatometrice ale cineticii transformării izoterme a austenitei se menține și că, în plus, amplitudinea acestei anomalii depinde de volumul epruvetei. Astfel, la temperatura de 500°C, contracția epruvetei cu lungimea de 25 mm este de $2 \cdot 10^{-3}$ cm în timp ce contracția epruvetei cu lungimea de 50 mm este de $5{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm, valoare foarte apropiată de aceea a dilatației produsă de

transformarea austenitei. Intervalul de timp în care se desfăşoară fenomenul de contracţie este de ordinul cîtorva secunde pentru epruveta mică şi de ordinul zecilor de secunde pentru epruveta mare, avînd valoarea cu atît mai mică cu cît temperatura este mai ridicată.

Amplitudinea mare a contracţiei şi durata mică în care se desfăşoară sînt argumente în plus care ne determină să nu considerăm fenomenul de coalescenţă ca o cauză a acestei contracţii.

Relaţia dintre amplitudinea contracţiei şi mărimea epruvetei ne sugerează existenţa unei legături a acestei anomalii cu condiţiile de răcire

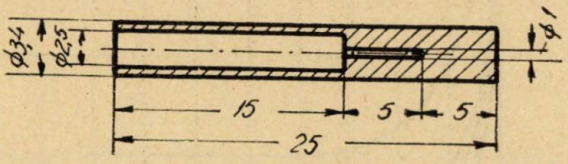


Fig. 13. — Forma şi dimensiunile epruvetei pentru studiul variaţiei temperaturii.

a epruvetei şi de uniformizarea temperaturii epruvetei şi băii metalice. Astfel, epruveta şi tubul de cuarţ pe porţiunea încălzită, la introducerea în baia metalică de la 850°C, conţin o anumită cantitate de căldură a cărei valoare este funcţie de volumul epruvetei şi cantitatea de cuarţ, care produce local o supraîncălzire a băii metalice, supraîncălzire cu atît mai mare cu cît temperatura băii metalice este mai mică. Uniformizarea temperaturii epruvetei şi băii metalice necesită un anumit timp. Dacă durata de uniformizarea temperaturii este mai mică decît suma perioadelor de incubaţie şi transformare, curba cineticii transformării izoterme a austenitei va fi normală, terminîndu-se printr-un palier. În cazul în care durata uniformizării temperaturii epruvetei şi băii metalice este mai mare decît suma perioadelor de incubaţie şi de transformare, epruveta va continua să se răcească după terminarea transformării austenitei, răcire care se manifestă printr-o contracţie. Este normal ca valoarea acestei contracţii să fie cu atît mai mare cu cît supraîncălzirea băii metalice este mai accentuată, cu alte cuvinte cu cît durata de uniformizare a temperaturii este mai mare.

În altă serie de experienţe am determinat variaţia temperaturii epruvetei la introducerea în baia metalică, de la temperatura de 850°C. Am folosit epruvete din oţelul Arc2, cu lungimea de 25 mm şi diametrul de 3,4 mm, cu gaură axială cu lungimea de 15 mm, conform schiţei din figura 13, în care am introdus un termocuplu pentru a măsura variaţia temperaturii epruvetei. Atît la austenitizare cît şi la călirea izotermă, epruveta a fost introdusă în băile metalice numai pe o adîncime de 20 mm pentru a evita distrugerea termocuplului în contact cu băile metalice. Restul condiţiilor a fost identic cu condiţiile generale de experimentare. Curbele obţinute sînt prezentate în figura 14.

Se constată că pentru uniformizarea temperaturii epruvetei şi băii metalice sînt necesare următoarele durate : 9 secunde pentru 600°C, 11 secunde pentru 500°C şi 15 secunde pentru 400°C.

Suprapunînd aceste date pe diagramele TTT se constată că în cazul oţelului Arc2 perioada de incubaţie este mai mare decît durata necesară uniformizării temperaturii şi că în cazul oţelului OSC8, în intervalul de

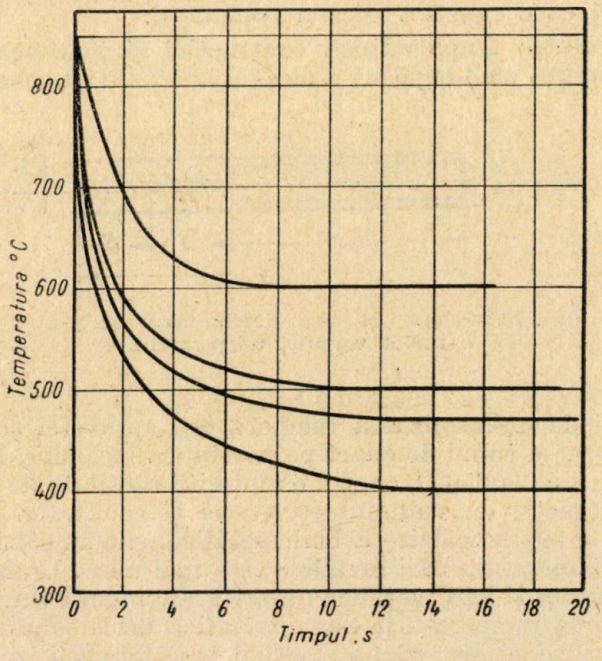


Fig. 14. — Curbele variaţiei temperaturii probelor, la trecerea din baia de austenitizare în baia de călire.

temperaturi 400—620°C, în care s-a constatat anomalia curbelor, duratele de uniformizare a temperaturii epruvetei şi băii metalice sînt mai mari decît suma perioadelor de incubaţie şi transformare a austenitei.

Deci, în cazul oţelului OSC8, transformarea austenitei nu are loc la temperatura constantă ci într-un interval de temperatură. În cursul transformării, temperatura scade şi continuă să scadă şi după terminarea transformării austenitei, ceea ce are ca efect contracţia epruvetei, reprezentată printr-o depresiune pe curba dilatometrică.

Curba dilatometrică a cineticii transformării austenitei pentru oţelul OSC8, şi în general toate curbele similare, sînt rezultanta dilataţiei produsă de transformarea austenitei şi contracţiei provocată de răcirea epruvetei în cursul transformării şi nu reprezintă în mod corect transformarea studiată. Ca urmare, începutul transformării este deplasat pe diagrama TTT spre dreapta iar sfîrşitul este deplasat spre stînga, ceea ce se traduce prin modificarea intervalului de timp în care are loc transformarea, prin îngustarea lui.

Apariția unei contracții pe curba dilatometrică a cineticii transformării izoterme a austenitei, la sfîrșitul transformării, este un indiciu că experimentarea se efectuează în condiții necorespunzătoare și este necesar a se lua anumite măsuri pentru accelerarea vitezei de uniformizare a temperaturii epruvetei și băii metalice, ca de exemplu micșorarea epruvetelor, asigurarea unui contact mai intim între baia metalică și epruvetă, mărirea gradului de amplificare a dilatației etc.

Apariția contracției pe curba cineticii transformării izoterme a austenitei nu este singurul element care limitează domeniul de aplicare al metodei dilatometrice. Este posibil să nu apară această anomalie și totuși curba obținută să nu fie reală, ca urmare a faptului că uniformizarea temperaturii epruvetei și băii metalice durează mai mult decît perioada de incubație. În acest caz, numai începutul transformării va fi alterat, deoarece transformarea va avea loc la o temperatură mai ridicată și deci perioada de incubație va apare mai mare decît în realitate.

În acest caz, și în general pentru oțelurile cu călibilitate mică — cu o perioadă de incubație de ordinul a cîtorva secunde, în afară de măsurile amintite anterior este necesar a recurge la metoda microscopică.

Menționăm că fenomenele care provoacă anomalia curbelor dilatometrice ale cineticii transformării izoterme a austenitei — ne referim la supraîncălzirea locală a băilor metalice, desfășurarea transformării într-un interval mic de temperatură — au loc și atunci cînd se folosesc alte metode fizice de cercetare, de exemplu metoda magnetică — cu deosebirea că, proprietățile fizice folosite în aceste metode nedepinzînd de temperatură în aceeași măsură ca dilatația, efectele lor nu sînt puse în evidență.

Dacă prezenta lucrare explică anomalia curbelor cineticii transformării izoterme a austenitei pentru oțelurile cu călibilitate mică, rămîne, pînă aici, fără explicație anomalia prezentată de curbele stabilite de D. Niconoff pe un oțel cu călibilitate mare, un oțel Cr—Ni—Mo.

Analizînd lucrarea și curbele lui D. Niconoff am ajuns la concluzia că anomalia curbelor și în acest caz, este consecința condițiilor de experimentare, expuse de noi la începutul prezentei lucrări.

Curbele lui D. Niconoff (fig. 2) au o contracție cu atît mai mare cu cît transformarea austenitei este mai rapidă, prezentînd o valoare maximă pentru temperatura de 1 200°F (649°C).

Transformarea austenitei se produce cu degajare de căldură, care provoacă o ridicare a temperaturii, ușor sesizată de termocuplu atunci cînd se află chiar în epruvetă, ca în cazul experiențelor lui D. Niconoff. În cazul cînd durata de transformare a austenitei este mare, căldura degajată în timpul transformării se elimină treptat prin tubul de cuarț în spațiul cuptorului, iar creșterea temperaturii este insensibilă. Din contră, atunci cînd durata transformării este mică se acumulează o cantitate de căldură suficientă ca, la sfîrșitul transformării, epruveta să aibă o temperatură corespunzătoare limitei maxime a intervalului controlat de aparatul de reglare a temperaturii — cu 2,8°C mai mult decît temperatura medie controlată —, surplus de temperatură suficient ca la răcirea ulterioară a epruvetei să apară o contracție.

CONCLUZII

Cercetările efectuate au permis stabilirea următoarelor concluzii :

1. Anomalia care apare pe curbele dilatometrice ale cineticii transformării izoterme a austenitei la unele oțeluri nu este provocată de transformarea austenitei și nici de o altă modificare a constituenților formați, ci se datorește condițiilor experimentale. În momentul introducerii epruvetei cu tubul de cuarț în baia metalică de călire izotermă se formează o zonă supraîncălzită în imediata vecinătate a epruvetei, funcție de diferența dintre temperatura de austenitizare și temperatura de călire, de mărimea probei și cantitatea de cuarț supusă încălzirii. Uniformizarea temperaturii băii metalice se face într-un timp relativ scurt, fiind funcție directă de conductibilitatea termică a băilor folosite și de aportul de căldură al epruvetei și tubului de cuarț. La temperatura la care suma timpilor de incubație și transformare este mai mică decît timpul necesar uniformizării temperaturii băii și epruvetei, pe curba dilatometrică apare o contracție, datorită scăderii temperaturii epruvetei după terminarea transformării austenitei.

2. Anomalia apare la oțelurile cu capacitate mică de călire atunci cînd pentru studiul transformării izoterme a austenitei, se folosesc cuptoare cu băi metalice și chiar și la oțelurile cu capacitate mare de călire cînd se folosesc cuptoare cu atmosferă de aer.

3. Întrebuințarea unor epruvete mici și a unui tub de cuarț cu ferestre laterale, care să asigure un contact perfect între epruvetă și baia metalică, precum și o amplificare mare a dilatației permit folosirea metodei dilatometrice la studiul cineticii transformării izoterme a austenitei și pentru oțelurile cu capacitate mică de călire.

Primită la redacție la data de 26 noiembrie 1960

О АНОМАЛИИ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИХ КРИВЫХ КИНЕТИКИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АУСТЕНИТА В НЕКОТОРЫХ СТАЛЯХ

РЕЗЮМЕ

Авторы истолковывают аномалию, появляющуюся на дилатометрических кривых кинетики изотермического преобразования перехода аустенита в подкритическом интервале некоторых сталей.

Эта аномалия, представляющая собой контрактацию к концу периода изотермического преобразования аустенита, была выявлена

и другими авторами, которые либо ее не объяснили, либо приписали некоторым явлениям, связанным со структурными изменениями.

Во время расширенных исследований по определению диаграмм TTT (преобразование, температура, время) для румынских сталей дилатометрическим способом было доказано, что контракция, замеченная на кривых кинетики изотермического преобразования аустенита, не имеет связи ни с преобразованием аустенита, ни с каким-либо другим изменением образованных составных элементов, а происходит из-за условий постановки опытов.

Принятие некоторых новых условий испытаний дает возможность использования дилатометрического способа при изучении изотермического преобразования аустенита и для сталей, которые в других условиях дают указанную аномалию.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кривая кинетики изотермического преобразования аустенита.

Рис. 2. — Дилатометрические кривые изотермического преобразования аустенита для стали SAE 4340 по Никоноффу.

Рис. 3. — Кривая расширение-время для сталей UNI 50 S 5 и 55 SCN 5 при температуре изотермического преобразования в пределах 500 — 650°C, по М. Касадио — М. Ферреро.

Рис. 4. — Установка для дилатометрического изучения изотермического преобразования аустенита. Слева — результаты наблюдаются при помощи микроиндикатора; справа — результаты записываются на фотопленку.

Рис. 5. — Принципиальная схема приспособления для фотозаписи кривой изотермического преобразования аустенита.

Рис. 6. — Дилатометрическая кривая, представляющая период охлаждения с инкубацией (A—C) и период изотермического преобразования аустенита (C—D) при 650° C для стали OSC8. Аустенитизация: 850°C.

Рис. 7. — Кварцевая трубка, применяющаяся при опытах.

Рис. 8. — Диаграмма TTT для стали Arc2 в интервале 400—675°C.

Рис. 9. — Диаграмма TTT для стали OSC8 в интервале 375—650° C.

Рис. 10. — Изменение длины образца из стали Arc2 во время преобразования аустенита при различных температурах.

Размеры образца: $l = 25$ мм; $\varnothing = 3{,}4$ мм.

Рис. 11. — Изменение длины образца из стали OSC8 во время преобразования аустенита при различных температурах.

Размеры образца: $l = 25$ мм; $\varnothing = 3{,}4$ мм.

Рис. 12. — Изменение длины образца из стали OSC8 во время преобразования аустенита при различных температурах.

Размеры образца: $l = 50$ мм; $\varnothing = 3{,}6$ мм.

Рис. 13. — Форма и размеры образца для изучения изменения температуры.

Рис. 14. — Кривые изменения температуры образцов при переходе из ванны для аустенитизации в ванну для закалки.

SUR L'ANOMALIE PRÉSENTÉE PAR LES COURBES DILATOMÉTRIQUES DE LA CINÉTIQUE DE LA TRANSFORMATION ISOTHERME DE L'AUSTÉNITE DE CERTAINS ACIERS

RÉSUMÉ

Les auteurs interprètent une anomalie qui apparaît dans l'intervalle sous-critique, sur les courbes dilatométriques de la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite de certains aciers.

Cette anomalie, qui représente une contraction à la fin de la période de transformation isotherme de l'austénite, avait déjà été mise en évidence par d'autres auteurs, qui ne l'ont pas expliquée ou l'ont attribuée à des phénomènes rattachés à des modifications structurales.

Dans le cadre de recherches plus vastes visant à l'établissement, par la méthode dilatométrique, des diagrammes TTT pour les aciers roumains, les auteurs ont démontré que la contraction signalée sur les courbes de la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite n'est pas liée à la transformation de l'austénite, ni à aucune autre modification des constituants formés, mais elle est due aux conditions expérimentales.

Les nouvelles conditions adoptées pour les essais ont fourni la possibilité d'utiliser la méthode dilatométrique pour l'étude de la transformation isotherme de l'austénite, même dans le cas des aciers qui présentent, dans d'autres conditions, l'anomalie signalée.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbe de la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite.

Fig. 2. — Courbes dilatométriques de la transformation isotherme de l'austénite, pour l'acier SAE 4340 (d'après D. Niconoff).

Fig. 3. — Courbe dilatation/durée des aciers UNI 50S5 et 55SCN5, à une température de transformation comprise entre 500—650°C (d'après M. Casadio — M. Ferrero).

Fig. 4. — Installation pour l'étude dilatométrique de la transformation isotherme de l'austénite. A gauche— les résultats sont suivis au micro-comparateur; à droite — les résultats sont enregistrés sur une pellicule photographique.

Fig. 5. — Schéma de principe du dispositif d'enregistrement photographique de la courbe de transformation isotherme de l'austénite.

Fig. 6. — Courbe dilatométrique représentant la période de refroidissement avec incubation (*A-C*), et la période de transformation isotherme de l'austénite (*C-D*), à 650°C, relative à l'acier OSC8. Austénitisation : 850°C.

Fig. 7. — Tube en quartz ayant servi aux essais.

Fig. 8. — Diagramme TTT de l'acier Arc2, dans l'intervalle 400—675°C.

Fig. 9. — Diagramme TTT de l'acier OSC8, dans l'intervalle 375—650°C.

Fig. 10. — Variation de la longueur de l'éprouvette d'acier Arc2, pendant la transformation de l'austénite à diverses températures. Dimensions de l'éprouvette : longueur 25 mm, diamètre 3,4 mm.

Fig. 11. — Variation de la longueur de l'éprouvette en acier OSC8, pendant la transformation de l'austénite à diverses températures. Dimensions de l'éprouvette : longueur 25 mm, diamètre 3,4 mm.

Fig. 12. — Variation de la longueur de l'éprouvette en acier OSC8, pendant la transformation de l'austénite à diverses températures. Dimensions de l'éprouvette : longueur 50 mm, diamètre 3,6 mm.

Fig. 13. — Forme et dimensions de l'éprouvette ayant servi à l'étude de la variation de la température.

Fig. 14. — Courbes de la variation de la température des échantillons lors du passage du bain d'austénitisation dans le bain de trempe.

BIBLIOGRAFIE

1. D. NICONOFF, *Critical points of SAE 4340 steel as determined by the dilatometric method.* Transactions A.S.M., **37**, 337—359 (1946).
2. M. CASADIO, M. FERRERO, *Sulla determinazione delle curve TTT.* La Metallurgia Italiana, *8—9*, 354 (1952).

DOZAREA SPECTROGRAFICĂ A INDIULUI ÎN UNELE SUBPRODUSE ALE METALURGIEI ZINCULUI

DE

MARIA PETRESCU şi VENERA TRIŢĂ

Studiile efectuate la Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., în scopul găsirii unor surse indigene de materii prime pentru indiu cît şi lucrările referitoare la extragerea acestui metal au necesitat elaborarea unor metode de analiză, rapide şi sensibile pentru dozarea indiului.

Metodele spectrografice de identificare şi determinare a indiului sînt caracterizate printr-o mare sensibilitate, limitele inferioare ale concentraţiilor detectabile fiind foarte scăzute (10^{-4} %, la excitarea spectrului în arc voltaic, 10^{-3} % pentru excitarea în scînteie şi $10^{-3}-10^{-2}$ pentru excitare în flacără) [1]. De aceea, pentru dozarea indiului în materii prime cît şi în produsele primelor faze ale prelucrării acestora în scopul extragerii indiului am făcut uz de analiza spectrală, elaborînd două metode de determinare spectrografică a indiului în două grupe de materiale : *a*) o metodă de dozare a indiului în plumb metalic şi *b*) o metodă de dozare a indiului în soluţii.

DOZAREA INDIULUI ÎN PLUMB METALIC

Plumbul rezultat ca produs secundar la rafinarea prin rectificare a zincului, reprezintă un material îmbogăţit în indiu, utilizat ca sursă pentru extragerea indiului metalic.

Prin rafinare termică se realizează atît purificarea plumbului cît şi recuperarea metalelor conţinute, între care un foarte mare interes îl prezintă indiul. Urmărirea cineticii procesului de eliminare a indiului la rafinarea oxidantă a plumbului, a necesitat punerea la punct a unei metode rapide de dozare a indiului în plumb, la concentraţii de indiu foarte scăzute. În acest scop am elaborat o metodă spectrografică de determinare a indiului în plumb metalic, prin excitarea spectrului probei în scîntei condensate, determinarea făcîndu-se pe curbe de lucru trasate în baza a trei probe etalon.

Aparatura. S-a lucrat la spectrograful Q 24 Zeiss, prevăzut cu generatorul de scîntei condensate tip Feussner. Determinările densitometrice s-au făcut cu ajutorul microfotometrului Zeiss MF_2. Plăcile fotografice utilizate au fost Agfa Spektral Platten, Blau Extrahart;

Revelator metol-hidrochinonă cu compoziția :

apă distilată	1 000 cmc
metol	5 g
sulfit de sodiu anh.	50 g
hidrochinonă	6 g
carbonat de potasiu anh.	40 g
bromură de potasiu	2,5 g

Fixator cu compoziția :

apă distilată	1 000 cmc
hiposulfit de sodiu	200 g
metabisulfit de potasiu	15 g

Domeniul spectral : 2 500—4 500 Å

Domeniul de concentrații : 0,1—0,006% In

Alegerea perechii analitice de linii spectrale. La alegerea liniei spectrale a indiului care urma să fie fotometrată ne-am orientat după caracteristicile liniilor ultime ale spectrului indiului [2] rezumate în tabela 1.

Tabela 1

Lungimea de undă Å	Caracterul : I-de arc II-de scînteie	Potențialul de excitare eV	Intensitatea în arc	Intensitatea în scînteie	Sensibilitatea
4 511,323	I	3,0	5 000 R	4 000 R	U_1
4 101,773	I	3,0	2 000 R	1 000 R	U_2
3 258,564	I	4,1	500 R	300 R	U_5
3 256,09	I	4,1	1 500 R	600 R	U_3
3 039,356	I	4,1	1 000 R	500 R	U_4

Am ales pentru fotometrare linia spectrală In 3 256,09 Å cu sensibilitatea U_3, evitînd liniile cele mai sensibile U_1 și U_2, care la limita superioară a domeniului de concentrații studiat (0,1% In) tindeau spre saturare. Linia spectrală In 3 256,09Å nu este acoperită de liniile altor elemente prezente în probele studiate; Mn și Pt care au linii spectrale relativ intense cu vecinătatea acestei linii a indiului, nu apar în plumbul metalic.

Ca standard intern s-a utilizat plumbul, elementul de bază din probă. Perechea analitică aleasă de noi a constat din liniile spectrale In 3 256,09 Å, Pb 3 262,35 Å ale căror caracteristice sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Lungimea de undă Å		Caracterul : I-de arc II-de scînteie	Potențial de excitare eV	Intensitatea în arc	Intensitatea în scînteie
Pb	3 262,353	I	6,38	20	5
In	3 256,090	I	4,1	1 500 R	600 R

Liniile spectrale alese corespund criteriilor impuse pentru a forma o pereche analitică. Cele două linii spectrale au lungimea de undă foarte apropiată (diferență 6,26Å), deci coeficientul de contrast al plăcii fotografice este același pentru ambele linii. Înnegrirele celor două linii spectrale sînt aproximativ egale pentru porțiunea mijlocie a domeniului de concentrații studiat, deoarece linia plumbului — elementul de bază în aliaj — este o linie slabă, în timp ce linia indiului — element care se află în concentrații reduse în probă — este o linie de mare sensibilitate. În ceea ce privește condiția cea mai importantă în alegerea unei perechi analitice și anume ca cele două linii spectrale să fie linii omoloage, intensitatea ambelor linii fiind influențată în mod identic de modificarea condițiilor de excitare și raportul intensităților lor depinzînd exclusiv de concentrația elementului de dozat, se observă următoarele : perechea analitică aleasă de noi este formată din linii spectrale, corespunzînd aceleași stări de ionizare a atomului — ambele sînt linii de arc — dar între potențialele lor de excitare există o anumită diferență (2,28 eV). Deoarece atît indiul cît și plumbul sînt elemente cu spectre relativ sărace în linii n-a fost posibil să se găsească o pereche analitică formată din linii strict omoloage. În acest caz, am considerat interesant să determinăm mărimea variației intensității relative a liniilor spectrale ale perechii analitice, la modificarea condițiilor de excitare [3]. Expresia intensității relative a liniilor spectrale ale perechii analitice are forma :

$$\frac{I_1}{I_2} = A \cdot e^{\frac{E_1 - E_2}{kT}} \cdot c^b.$$

Prin logaritmarea expresiei și diferențiere în raport cu variabila temperatură se obține

$$R = \ln \frac{I_1}{I_2} = \ln A + \frac{\Delta E}{kT} + k \ln C,$$

unde

$$\Delta E = E_2 - E_1 \qquad k = 8{,}6 \times 10^{-5} \text{ eV/grad},$$

$$\left| \frac{\Delta R}{R} \right| = \frac{\Delta E \cdot \Delta T}{kT^2}.$$

Considerînd temperatura sursei de scîntei $T = 10\,000$ K°, la o fluctuație a acesteia de 10%, intensitatea relativă a liniilor spectrale al perechii analitice In 3 256,09Å — Pb 3 262,35Å variază cu $\approx 25\%$. Valoarea acestei abateri fiind apreciabilă, rezultă necesitatea de a menține cît mai stabil regimul de descărcare, respectînd cu strictețe condițiile de lucru fixate.

Stabilirea condițiilor de lucru

Parametrii electrici ai circuitului de excitare a spectrelor au fost determinați printr-o serie de încercări, variind capacitatea (C), selfinducția (L) și tensiunea (U) în circuitul secundar al transformatorului.

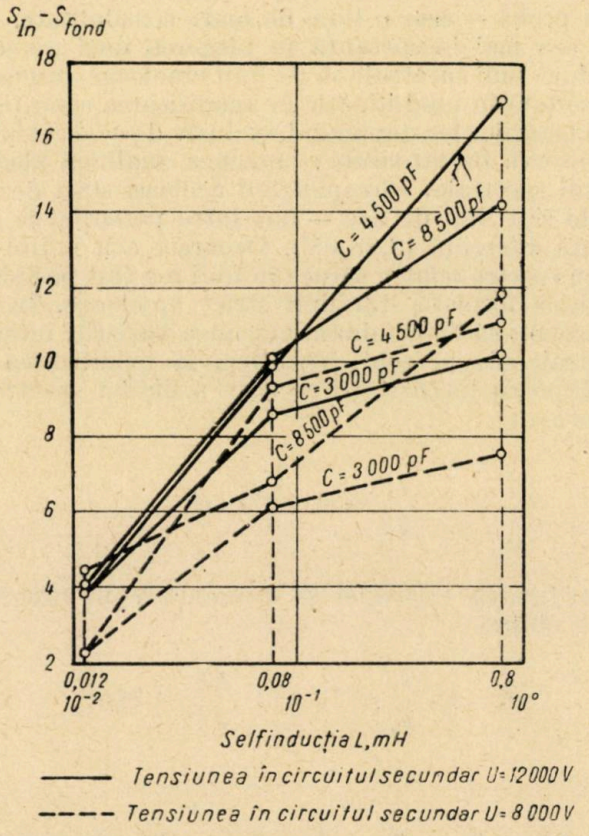


Fig. 1. — Influența parametrilor electrici ai circuitului de excitare asupra intensității relative linie/fond la dozarea indiului în plumb (linia spectrală In 3256,09 Å).

S-au ales ca valori optime ale acestor parametrii, valorile pentru care intensitatea absolută a liniei spectrale In 3 256,09Å este maximă și fondul continuu în vecinătatea ei este minim. În diagrama din figura 1 s-a reprezentat grafic dependența între diferența de înnegrire linie-fond pentru linia spectrală In 3 256,09Å în funcție de diverse valori ale parametrilor electrici ai circuitului de excitare (distanța între electrozi a fost în toate cazurile 2,5 mm). Se observă că această diferență este maximă pentru

valorile $U = 12\,000$V; $L = 0{,}8$ mH; $C = 4\,500$ pF. S-a adoptat deci acest regim pentru circuitul electric de excitare.

Durata de preardere, necesară pentru stabilirea echilibrului intensităților liniilor analitice, a fost determinată experimental prin trasarea curbei de acțiune preliminară a scînteilor (fig. 2); se observă că după 30 de secunde de la începutul descărcării, intensitatea relativă a liniilor

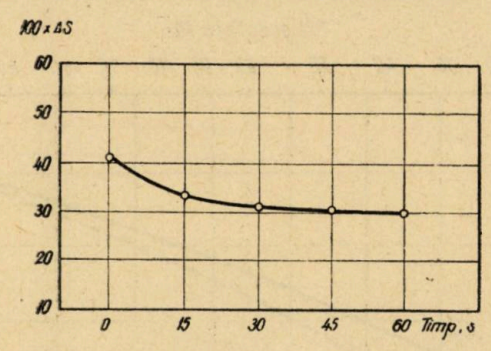


Fig. 2. — Curba de acțiune preliminară a scînteilor la dozarea indiului în plumb (perechea analitică In 3256,09 Å — Pb 3262,35 Å).

spectrale ale perechii analitice rămîne constantă; s-a adoptat deci această durată ca timp de preardere.

În rezumat, condițiile de lucru pentru dozarea indiului în plumb metalic prin prezenta metodă sînt următoarele:

— parametrii electrici ai circuitului de excitare $U = 12\,000$V, $L = 0{,}8$ mH, $C = 4\,500$ pF, $I = 1{,}3$A;

— electrozii: electrodul superior, bară de cupru electrolitic, $d = 4$ mm, vîrf rotunjit;

— electrodul inferior, bară de plumb din proba de analizat, $d = 8$ mm, suprafața plană;

— distanța între electrozi: 2,5 mm;

— durata de acțiune preliminară a scînteilor: 30 secunde;

— durata de expunere: 60 secunde;

— fanta spectrografului: deschiderea = 0,020 mm, înălțimea = 1 mm;

— durata de developare: 60 secunde;

— fanta de citire la microfotometru: deschiderea = 0,3 mm, înălțimea = 11 mm } pentru o mărire a imaginii × 30.

Obţinerea probelor etalon

Pentru aliajele uşor fuzibile şi formate din componenţi greu volatili, literatura [3] recomandă prepararea probelor etalon prin simpla topire a cantităţilor necesare din metalele componente fără a mai fi nevoie să se analizeze chimic probele etalon obţinute ; acest lucru este deosebit de

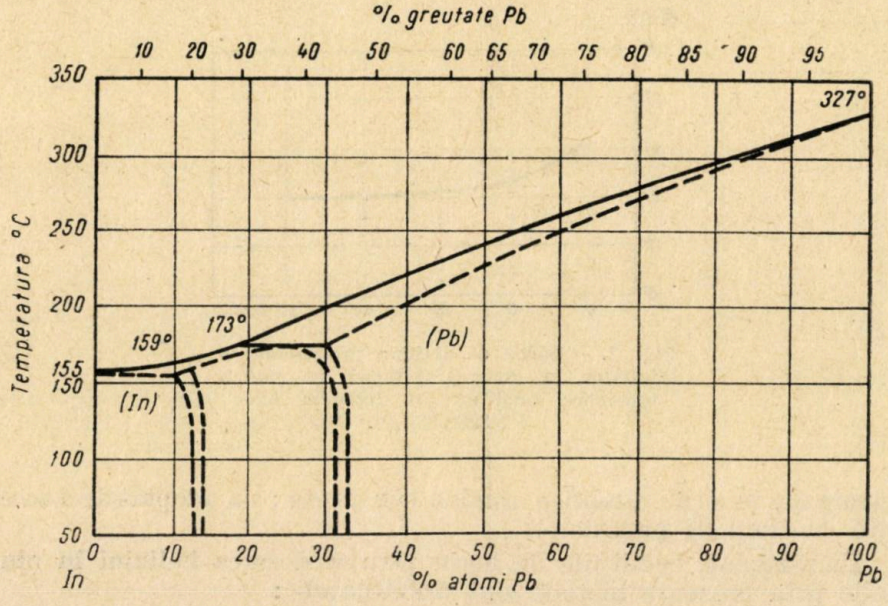


Fig. 3. — Diagrama binară de echilibru In — Pb.

util mai ales cînd impuritatea de dozat se află în concentraţii foarte mici, în care caz analiza chimică este complicată şi adesea imprecisă.

Am considerat această metodă aplicabilă la obţinerea probelor etalon de plumb cu conţinut de indiu, date fiind temperaturile de topire joase şi punctele de fierbere ridicate ale celor doi componenţi ai aliajelor.

Tabela 3

Metal	Temperatura de topire °C	Temperatura de fierbere °C	Densitatea în g/cm³
Pb	327,0	1 525	11,34
In	156,4	2 000	7,3

Din aspectul diagramei de echilibru a sistemului de aliaje In—Pb (fig. 3), se observă că, în domeniul aliajelor bogate în plumb, cele două metale sînt perfect miscibile în stare lichidă, iar la solidificare formează

soluții solide pe un domeniu larg de concentrații. Valorile densităților celor două metale fiind apropiate, amestecarea pentru omogenizarea topiturii nu prezintă dificultăți. Dintr-o topitură omogenă, se obțin la solidificare soluții solide In—Pb omogene, dat fiind faptul că fenomenul de segregație dendritică este foarte puțin pronunțat (în diagrame de echilibru liniile lichidus și solidus sînt foarte apropiate).

Singura problemă care s-a pus la topirea celor două metale în scopul obținerii probelor etalon, a fost să se evite oxidarea indiului. Într-adevăr, indiul, deși foarte stabil în aer la temperatura obișnuită, în stare topită se oxidează formînd oxidul In_2O_3. Pericolul oxidării indiului a fost evitat făcînd topirea în atmosferă neutră. Tot în acest scop, la obținerea aliajului cel mai bogat în indiu (care a fost obținut prin topirea directă a celor două metale), indiul a fost învelit într-o foiță de plumb și presat și abia după aceea a fost introdus în plumbul topit. Numai aliajul cel mai bogat în indiu a fost preparat prin topirea celor două metale, restul probelor seriei a fost preparat prin diluare succesivă a aliajelor, cu plumb metalic.

Seria de probe etalon obținute a fost următoarea :

etalon I 0,00625% In,
etalon II 0,00926% In,
etalon III 0,025% In,
etalon IV 0,05% In,
etalon V 0,1% In.

Construirea curbei de lucru

Spectrele celor cinci probe etalon, obținute în condițiile descrise au fost înregistrate pe aceeași placă fotografică, făcînd cîte patru înregistrări pentru fiecare probă. Prin fotometrarea perechii analitice de linii spectrale In 3 256,09ÅPb 3 26 2,35Å, și luînd media înnegririlor celor patru înregistrări făcute pentru fiecare probă (tabela 4), s-a trasat curba de lucru în coordonate ΔS, log C (fig. 4).

Tabela 4

etalon	C = %In în etalon	log C	Innegrirea S (valori medii)		
			In 3256,09 Å	Pb 3262,35 Å	ΔS
I	0,00625	$\bar{3}$,79588	0,170	0,741	−0,571
II	0,00926	3,96661	0,289	0,758	−0,469
III	0,025	$\bar{2}$,39794	0,687	0,729	−0,042
IV	0,05	$\bar{2}$,69897	1,120	0,807	+0,313
V	0,1	$\bar{1}$,00	1,365	0,721	+0,644

Curba de lucru trasată în coordonate ΔS, log C prezintă o aplatizare în domeniul micilor concentrații, unde valorile înnegririlor cad în domeniul subexpunerilor (porțiunea rectilinie a curbei caracteristice a plăcilor fotografice utilizate este cuprinsă între $S = 0{,}42$ și $S = 1{,}83$).

Pentru a obține o curbă de lucru liniară pe întregul domeniu de concentrații necesar (0,006—0,1% In) am aplicat o transformare a înne-

grirlor. Aplicînd transformarea Seidel, s-au obținut pentru înnegriri valori supracorectate (curba W din fig. 5); transformarea Kaiser $\left(P = \frac{S+W}{2}\right)$ a condus la valori care s-au înscris pe o curbă de lucru perfect liniară (curba P din fig. 5).

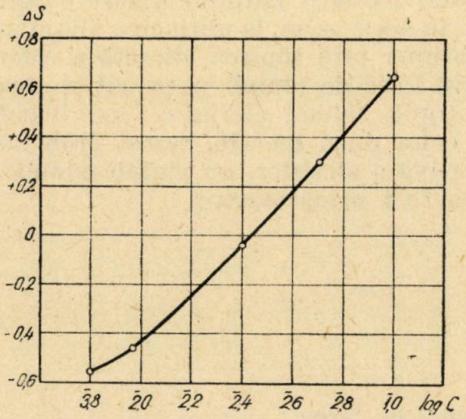


Fig. 4. — Curbă de lucru pentru dozarea indiului în plumb, utilizînd înnegririle netransformate ale liniilor spectrale (perechea analitică In 3256,09Å — Pb 3262,35 Å).

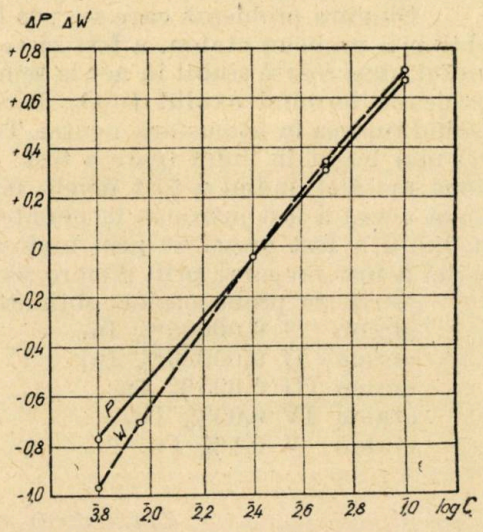


Fig. 5. — Curba de lucru pentru dozarea indiului în plumb, utilizînd înnegririle transformate — transformarea Seidel (curba W); transformarea Kaiser (curba P).

Rezultă că determinările de indiu în plumb metalic în metoda stabilită se pot face pe curbe de lucru trasate direct în coordonate ΔS, log C numai pentru concentrații din domeniul 0,025—0,1%; pentru concentrații mai mici (0,006 — 0,025% In) este necesară transformarea înnegririlor și utilizarea unei curbe de lucru ΔP, log C.

Reproductibilitatea a fost calculată dintr-un număr de 18 expuneri ale aceleași probe înregistrate pe aceeași placă fotografică; la un conținut mediu de 0,0412% In în plumb, eroarea medie patratică a fost de 5%, valoare care se încadrează în limitele admise în analiza spectrală cantitativă a aliajelor.

DOZAREA INDIULUI ÎN SOLUȚII

În cursul elaborării procesului de extragere a indiului din plumbul rezultat ca produs secundar la rafinarea prin redistilare a zincului brut, a apărut necesitatea de dozare a indiului în produsele fiecărei faze. Principalele produse în care trebuia dozat indiul erau :

— scoarțele oxidice de la rafinarea plumbului,

— reziduul rămas de la leşierea cu acid sulfuric a scoarţelor,
— soluţia obţinută prin leşierea scoarţelor,
— soluţia epuizată după cementarea indiului.

Pentru toate aceste materiale s-a elaborat o metodă unică de determinare spectrografică a indiului, pe probe de soluţii.

Metoda de analiză elaborată face uz de procedeul de pulverizare a soluţiei în spaţiul de descărcare prin folosirea electrozilor perforaţi [5];

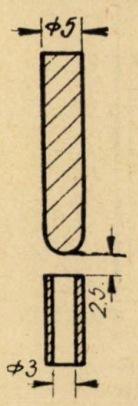


Fig. 6. — Forma şi dimensiunile electrozilor folosiţi la dozarea spectrografică a indiului în soluţie prin procedeul cu electrod perforat.

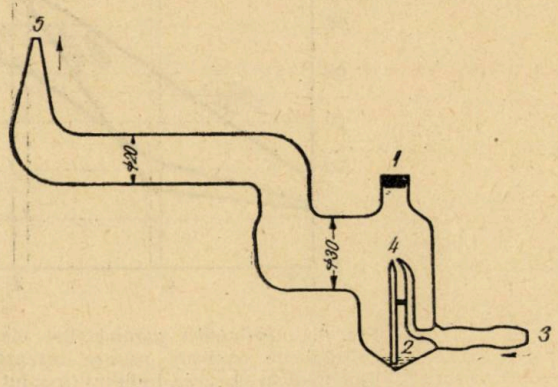


Fig. 7. — Schiţa pulverizatorului.

procedeul este foarte simplu şi asigură o bună reproductibilitate a rezultatelor.

Aparatura. S-a lucrat la spectrograful Q24 Zeiss, prevăzut cu generator de scîntei Feussner. Înnegririle liniilor spectrale pe placa fotografică s-au citit la microfotometrul Zeiss MF_2.

Electrozii : grafit spectral, calitatea T_2, marca E K L, V E B, Elektrokohle Lichtenberg.

Plăci spectrale : Agfa Spektral Platten, Blau Extrahart, 6 × 24 cm.

Revelatorul şi fixatorul de la p. 52.

Domeniul spectral : 2 500—4 500 Å,

Domeniul de concentraţii : 0,0016—0,2% In.

Stabilirea condiţiilor de lucru

În procedeul de analiză spectrală a soluţiilor prin folosirea electrozilor perforaţi, soluţia de analizat se pulverizează în intervalul dintre doi electrozi verticali între care are loc o descărcare electrică în arc sau în scînteie.

Forma şi dimensiunile electrozilor utilizaţi în prezenta metodă, precum şi distanţa între ei sînt indicate în figura 6.

Electrozii au fost montaţi în stativul pentru electrozi al spectrografului. Într-un stativ special a fost prins pulverizatorul, a cărui schiţă este dată în figura 7 (*1*-orificiu pentru introducerea soluţiei ; *2*-soluţie ; 3-racord

la sursa de gaz sub presiune; 4-diuze; 5-vîrful pulverizatorului care pătrunde în electrodul inferior perforat). Pentru pulverizare s-a utilizat azotul, livrat în butelii sub presiune; fiind un gaz inert, azotul nu are nici o

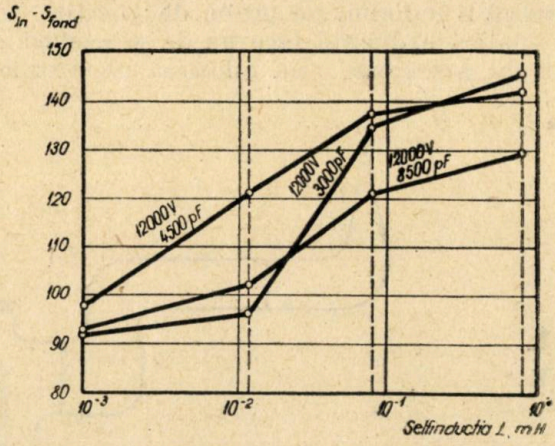


Fig. 8. — Influenţa parametrilor electrici ai circuitului de excitare asupra intensităţii relative linie/fond la dozarea indiului în soluţie (linia spectrală In 3256,09 Å).

acţiune chimică asupra soluţiei de analizat. O dată cu pornirea descărcării electrice, se trimite un curent de azot la presiune constantă, care pulverizează soluţia şi aduce în spaţiul de descărcare o cantitate de mici picături, constantă în timp. Prin încercări s-au stabilit valorile optime pentru suprapresiunea azotului la intrarea în pulverizator (0,4 atm) şi pentru cantitatea de soluţie care trebuie introdusă (1,5 cmc soluţie).

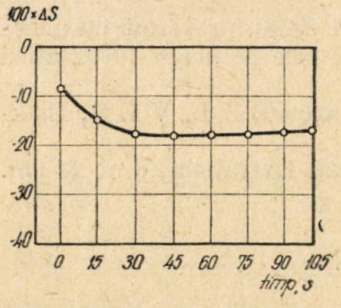


Fig. 9. — Curba de acţiune preliminară a scînteilor la dozarea indiului în soluţie (perechea analitică In 3256,09Å — Li 3232,61 Å).

În scopul de a asigura o cît mai bună stabilitate a condiţiilor de excitare s-a folosit descărcarea în scînteie. Valorile parametrilor electrici ai circuitului de excitare au fost determinate printr-o serie de încercări (fig. 8). Ca regim optim s-a ales acela pentru care intensitatea absolută a liniei spectrale de fotometrat — In 3 256,09Å — a fost maximă şi fondul din vecinătatea ei a fost minim ($U = 12\,000$; $L = 0{,}8$ mH; $C = 3\,000$ pF).

Ca timp de expunere s-a adoptat durata de 60 secunde, pentru care în condiţiile de lucru fixate s-au obţinut — în întregul domeniu de concentraţii 0,0016—0,2% In — înnegriri ale liniilor spectrale din perechea analitică corespunzătoare porţiunii rectilinii a curbei caracteristice a plăcilor fotografice utilizate ($S = 0{,}42—1{,}83$); aceste valori ale înnegririlor s-au obţinut la o durată de developare de 120 secunde.

Durata de preardere de 30 secunde a fost determinată din curba de acțiune preliminară a scînteilor (fig. 9).

Deschiderea fantei spectrografului a fost 0,02 mm și înălțimea 1 mm ; la citirea înnegririlor liniilor spectrale s-a lucrat cu o lățime a fantei microfotometrului de 0,3 mm și înălțimea de 11 mm, pentru o mărire a imaginii × 30.

Alegerea perechii analitice de linii spectrale

Metoda de analiză fiind stabilită pentru o gamă de materiale diferite, nu se putea găsi în spectrul probelor studiate o linie de referință cu intensitatea constantă în toate probele. De aceea, s-a folosit ca standard intern un element adăugat în proporție constantă probelor de analizat și probelor etalon și anume litiul. În acest scop s-a pregătit o soluție de sulfat de litiu, cu un conținut de 2,25% Li. (prin dizolvarea carbonatului de litiu într-o soluție de H_2SO_4 dil. 1 : 4). Soluția de sulfat de litiu de această concentrație a fost adăugată soluțiilor de analizat în proporția : 1 vol. soluție sulfat de litiu + 10 vol. soluție de analizat.

Liniile spectrale alese pentru a forma perechea analitică au fost In 3 256,09Å și Li 3 232,61Å. Din examinarea caracteristicilor lor spectrale (tabela 5), rezultă că liniile alese corespund criteriilor impuse pentru a forma o pereche analitică.

— Factorul de contrast al plăcii fotografice este același pentru ambele linii, diferența între lungimile lor de undă fiind mică (23,48Å) și liniile fiind situate în domeniul spectral unde factorul de contrast variază puțin (2 400—3 300Å).

— Liniile spectrale alese au intensități de același ordin de mărime ; proporția în soluție a celor două elemente cărora le aparțin aceste linii fiind aproximativ aceeași, rezultă că înnegririle lor pe placa fotografică vor fi comparabile.

— Liniile spectrale ale perechii analitice alese pot fi considerate linii omoloage: ambele linii corespund aceleiași stări de ionizare a atomului (linii de arc) iar potențialele lor de excitare sînt foarte apropiate.

Calculul arată că variația intensităților relative ale perechii liniilor analitice față de fluctuațiile temperaturii sursei de excitare — dependență introdusă de faptul că potențialele de excitare nu sînt riguros egale — este destul de neînsemnată (3% pentru o fluctuație a temperaturii sursei de 10%).

Tabela 5

Lungimea de undă Å	Caracterul : I-de arc II-de scînteie	Potențialul de excitare eV	Intensitatea	
			în arc	în scînteie
In 3256,09	I	4,1	1 500 R	600 R
In 3232,61	I	3,83	1 000 R	500

Pregătirea probelor pentru analiză

Probele de soluții de la leșierea acidă a scoarțelor oxidice, precum și soluțiile de la cementarea buretelui de indiu erau soluții sulfurice, concentrația acidului liber variind între 50—100 g H_2SO_4/l. Aceste soluții nu necesitau nici o altă pregătire în vederea analizei spectrale, decît adăugarea standardului intern. La 10 părți (în volume) soluție de analizat se adaugă 1 parte soluție sulfat de litiu (2,25% Li); după agitarea pentru omogenizare, se lua din soluția obținută 1,5 cm^3 care se introducea în pulverizator; această cantitate de soluție este suficientă pentru a face trei înregistrări ale spectrului probei.

Probele de analizat solide (scoarțe oxidice și reziduuri de la leșiere) necesită o pregătire pentru analiza spectrală și anume aducerea lor în soluție. Procedeul pe care l-am stabilit în acest scop este următorul:

O cantitate de probă astfel aleasă încît să conțină 0,5—50 mg indiu se mojarează pînă la finețea 0,02 mm și se dezagregă cu 15 cm^3 HCl conc. și 5 cm^3 HNO_3 conc. După dezagregare se adaugă în soluție 2 cm^3 H_2SO_4 conc. și se evaporă pe baia de nisip pînă la apariția vaporilor de SO_3. După răcire proba se reia cu 200 cm^3 apă fierbinte și după dizolvarea sulfaților se filtrează reziduul insolubil ($PbSO_4$). Filtratul se concentrează și se aduce la semn în balon cotat de 25 cm^3; după ce se adaugă 2,5 cm^3 soluție sulfat de litiu (2,25% In), se omogenizează soluția din balonul cotat; se iau 1,5 cm^3 soluție și se introduc în pulverizator, executîndu-se pe această cantitate de soluție trei înregistrări ale spectrului probei.

Influența elementelor însoțitoare asupra intensității liniare spectrale ale perechii analitice

Compararea spectrelor soluțiilor preparate din diferite materiale supuse analizei au arătat că indiul este însoțit în toate probele de Zn (în proporție de 10—30 ori mai mare decît concentrația indiului) și Fe, Cd, Cu, Sn (concentrația fiecăruia din aceste elemente fiind mai mică sau de același ordin de mărime cu concentrația indiului). De acest lucru s-a ținut seama la pregătirea probelor etalon.

Pentru a aprecia în ce măsură intensitatea relativă a liniilor perechii analitice este deformată de prezența elementelor însoțitoare, s-a determinat înnegrirea acestor linii atît pe spectrograma unei probe care nu conține decît indiu și litiu, cît și pe o serie de spectrograme ale aceleeași probe, dar care în plus conținea pe rînd cîte unul din elementele amintite.

În diagrama din figura 10 este reprezentată o porțiune dintr-o curbă de lucru trasată în baza probelor etalon care nu conțin decît indiu și litiu. În această diagramă sînt figurate punctele corespunzătoare probei etalon 0,06% In conținînd pe rînd următoarele elemente; Cu, Cd, Fe, Sn (fiecare

în proporție de 0,2%) și Zn (în proporție de 2%); punctul situat chiar pe curba de lucru corespunde probei fără nici un adaos. Rezultă că utilizînd o curbă de lucru — trasată în baza unor probe etalon care nu conțin

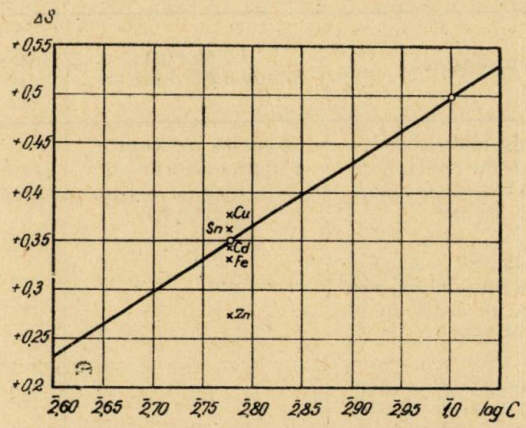


Fig. 10. — Influența elementelor însoțitoare asupra intensității relative a perechii analitice In 3256,09 Å — Li 3232,61 Å.

decît indiu și litiu — la dozarea indiului în probe care conțin și alte elemente se introduc anumite erori (tabela 6).

Tabela 6

Elementul însoțitor	Eroare absolută	Eroare relativă
Cu (0,2%)	+0,0053% In	+8,8%
Sn (0,2%)	+0,0023% In	+3,8%
Fe (0,2%)	−0,0037% In	−6,1%
Cd (0,2%)	−0,0011% In	−1,8%
Zn (2%)	−0,0137% In	−22,8%

Se observă că erorile introduse de elementele care se află în proporție redusă (Cu, Sn, Fe, Cd) nu sînt apreciabile și ele se compensează; singurul element care introduce o eroare de care trebuie să se țină seama este zincul.

Prepararea probelor etalon

Probele etalon au constat din soluții de sulfat de indiu, de concentrații anumite, formînd o serie care să acopere domeniul 0,002—0,2% In. Acestor soluții li s-a adăugat standardul intern—sulfatul de litiu — în aceleași proporții ca și probelor de analizat (1 : 10 p în volum) precum și o cantitate de sulfat de zinc corespunzătoare concentrației de 2% Zn.

Seria de probe preparată precum şi modul de obţinere rezultă din tabela 7.

Tabela 7

Simbol soluţie	Mod de obţinere	Adăugarea standardului intern	Adăugarea zincului	% In în soluţia etalon obţinută
A	— 0,1 g indiu metalic se dizolvă în 5 cm³ H_2SO_4 1 : 1 — se aduce la semn în balon cotat de 50 cm³	în cei 35 cm³ soluţie rămaşi se pun 3,5 cm³ soluţie sulfat de litiu (2,25 % Li)	se dizolvă 1,7 g $ZnSO_4$	0,200
B	— 15 cm³ soluţie *A* se pun în balon cotat de 50 cm³ — se aduce la semn cu o soluţie H_2SO_4 10 %	,,	,,	0,060
C	— 15cm³ soluţie *B* se pun în balon cotat de 50 cm³ — se aduce la semn cu o soluţie H_2SO_4 10 %	,,	,,	0,018
D	— 15cm³ soluţie *C* se pun în balon cotat de 50 cm³ — se aduce la semn cu o soluţie H_2SO_4 10 %	,,	,,	0,0054
E	— 15cm³ soluţie *D* se pun în balon cotat de 50 cm³ — se aduce la semn cu o soluţie H_2SO_4 10 %	în 35 cm³ soluţie se pun 3,5 cm³ soluţie sulfat de litiu (2,25 % Li)	,,	0,00162

În figura 11 este redată o curbă de lucru trasată pe baza acestor cinci probe etalon, fiecare punct reprezentînd media a trei determinări.

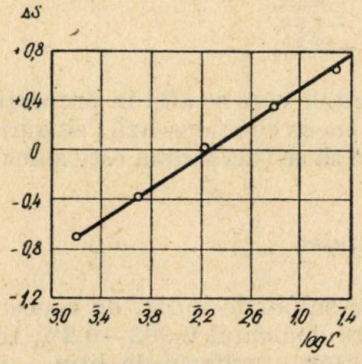


Fig. 11. — Curba de lucru pentru dozarea indiului în soluţie (perechea analitică In 3256,09 Å — Li 3232,61 Å).

Se observă că alura curbei de lucru trasată în coordonate ΔS, Log C fără corecţia fondului este liniară în întregul domeniu de concentraţii 0,0016—0,2% In. Dozarea indiului în probele de analizat s-a făcut deci pe astfel de curbe de lucru utilizînd pentru trasarea lor trei din cele cinci probe etalon preparate.

Pentru caracterizarea reproductibilităţii metodei de analiză stabilite arătăm faptul că eroarea medie patratică calculată dintr-un număr de 14 determinări a fost 6,5% la un conţinut mediu de 0,074% In în soluţie (în această valoare incluzîndu-se şi erorile operaţiei chimice de aducere a probei în soluţie).

Primită la redacţie la data de 20 noiembrie 1960

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИНДИЯ В НЕКОТОРЫХ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТАХ МЕТАЛЛУРГИИ ЦИНКА

РЕЗЮМЕ

Излагаются два спектрографических метода определения содержания индия, разработанных во время исследований, имевших целью открытие местных источников сырья, содержащего индий, а также во время опытных работ по извлечению этого металла.

— Метод определения содержания индия в металлическом свинце путем возбуждения спектров в конденсированно-искровом режиме (спектрограф Q 24, искровый генератор Фейсснера); пределы концентрации 0,006—0,1 % In.

— Метод определения содержания индия в растворе путем распыления и использования перфорированных электродов; возбуждение спектров в конденсированно-искровом режиме (спектрограф Q24, искровый генератор Фейсснера); пределы концентрации 0,0016—0,2 % In.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Влияние электрических параметров цепи возбуждения на относительную интенсивность линия/фон при определении содержания индия в свинце (спектральная линия In 3256, 09 Å).

Рис. 2. — Кривая предварительного воздействия искр при определении содержания индия в свинце (аналитическая пара In 3256,09 Å — Pb 3262, 35 Å).

Рис. 3. — Бинарная диаграмма равновесия In — Pb.

Рис. 4. — Рабочая кривая для определения содержания индия в свинце с использованием непреобразованных затемнений спектральных линий (аналитическая пара In 3256,09 Å — Pb 3262, 35 Å).

Рис. 5. — Рабочая кривая для определения содержания индия в свинце с использованием преобразованных затемнений — преобразование Сейделя (кривая W); преобразование Кайзера (кривая P).

Рис. 6. — Форма и размеры электродов, применяемых при определении содержания индия в растворе методом перфорированного электрода.

Рис. 7. — Схема распыления.

Рис. 8. — Влияние электрических параметров цепи возбуждения на относительную интенсивность линия/фон при определении содержания индия в растворе (спектральная линия In 3256, 09 Å).

Рис. 9. — Кривая предварительного воздействия искр на содержание индия в растворе (аналитическая пара In 3256, 09 Å — Li 3232, 61 Å).

Рис. 10. — Влияние сопутствующих элементов на относительную интенсивность аналитической пары In 3256,09 Å — Li 3232, 61 Å).

Рис. 11. — Рабочая кривая для определения содержания индия в растворе аналитическая пара In 3256,09 Å — Li 3232,61 Å).

DOSAGE SPECTROGRAPHIQUE DE L'INDIUM DANS DES SOUS-PRODUITS DE LA MÉTALLURGIE DU ZINC

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent deux méthodes pour le dosage spectrographique de l'indium, élaborées au cours des recherches faites pour trouver des sources indigènes de matières premières contenant de l'indium, et au cours des essais d'extraction de ce métal :

— une méthode de dosage de l'indium dans le plomb métallique, fondée sur l'excitation des spectres en régime d'étincelles condensées (spectrographe *Q* 24, générateur d'étincelles Feussner). Limites de concentration 0,006—0,1% d'In ;

— une méthode de dosage de l'indium en solution, par pulvérisation et utilisation d'électrodes perforées ; excitation des spectres en régime d'étincelles condensées (spectrographe *Q* 24, générateur d'étincelles Feussner). Limites de concentration, 0,0016—0,2% d'In.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Influence des paramètres électriques du circuit d'excitation sur l'intensité relative raie/fond lors du dosage de l'indium dans le plomb (raie spectrale In 3256,09 Å).

Fig. 2. — Courbe d'action préliminaire des étincelles lors du dosage de l'indium dans le plomb (la paire analytique In 3256,09 Å — Pb 3262,35 Å.

Fig. 3. — Diagramme binaire d'équilibre In — Pb.

Fig. 4. — Courbe de travail pour le dosage de l'indium dans le plomb par l'utilisation des noircissements non transformés des raies spectrales (la paire analytique In 3256,09 Å — Pb 3262,35 Å).

Fig. 5. — Courbe de travail pour le dosage de l'indium dans le plomb par l'utilisation des noircissements transformés : transformation de Seidel (courbe *W*), transformation de Kaiser (courbe *P*).

Fig. 6. — Forme et dimensions des électrodes utilisées au dosage spectrographique de l'indium en solution, par le procédé avec électrode perforée.

Fig. 7. — Schéma du pulvérisateur.

Fig. 8. — Influence des paramètres électriques du circuit d'excitation sur l'intensité relative raie/fond lors du dosage de l'indium en solution (raie spectrale In 3256,09 Å).

Fig. 9. — Courbe d'action préliminaire des étincelles lors du dosage de l'indium en solution (la paire analytique In 3256,09 Å — Li 3232,61 Å).

Fig. 10. — Influence des éléments étrangers sur l'intensité relative de la paire analytique In 3256,09 Å — Li 3232,61 Å.

Fig. 11. — Courbe de travail pour le dosage de l'indium en solution (la paire analytique In 3256,09 Å — Li 3232,61 Å).

BIBLIOGRAFIE

1. А. И. Бусев, *Аналитическая химия индия*. Москва, 1958.
2. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, *Таблицы спектральных линий*. Москва-Ленинград, 1952.
3. В. К. Прокофьев, *Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов*. Москва, **II**.
4. И. П. Белкевич, *Руководство по спектральному анализу металлов*. Москва.
5. L. Erdey, E. Gegus, E. Kocsis, Acta Chimica, Acad. Scient. Hungaricae, **7**, *3—4* (1955).

CERCETĂRI PRIVIND INFLUENŢA AERAŢIEI ASUPRA CINETICII FLOTAŢIEI

DE

I. HUBER PANU şi BUJOR GEORGESCU

Una din principalele căi urmărite atît la construcţia maşinilor de flotaţie, cît şi la conducerea instalaţiilor de flotaţie pentru a mări productivitatea şi selectivitatea procesului este aceea de a crea condiţii optime de aeraţie a tulburelii minerale în decursul desfăşurării procesului de flotaţie.

Cu toată importanţa recunoscută a aeraţiei, pînă în prezent, nu s-a reuşit decît în parte să se precizeze care sînt factorii care condiţionează o aeraţie bună şi nici nu sînt precizate, toate mărimile pe baza cărora să se determine sau să se aprecieze calitatea aeraţiei.

Mărimile cele mai frecvent folosite pentru a caracteriza aeraţia în flotaţie sînt debitul de aer intrat în unitatea de volum a celulei de flotaţie, conţinutul de aer al tulburelii aerate şi gradul de dispersie al bulelor de aer.

Pe lîngă acestea, aeraţia depinde şi de repartizarea după mărime a bulelor de aer, de uniformitatea distribuţiei bulelor în tot volumul de tulbureală din celulă, de viteza bulelor de aer faţă de lichid etc.

Consideraţiile teoretice privind cinetica flotaţiei pun în evidenţă importanţa pentru viteza de flotaţie a numărului de bule de aer din tulbureală. Numărul de bule este însă determinat de mărimea bulelor şi de conţinutul de aer al tulburelii.

Calitatea aeraţiei este influenţată şi de factori care depind de maşină sau de caracteristicile fazelor solidă şi lichidă ca : viteza rotorului, diluţia tulburelii, concentraţia de spumant şi de alţi reactivi, mărimea particulelor minerale etc.

Deşi numeroase cercetări au avut ca obiect diferite aspecte ale problemei aeraţiei [1], [2], [3], [4], [5], [6], pentru precizarea tuturor mărimilor de caracterizare ale aeraţiei şi a tuturor interdependenţelor

şi influenţelor pe care aeraţia le are asupra cineticii flotaţiei, sînt necesare încă numeroase cercetări.

În lucrarea de faţă sînt prezentate cîteva din cercetările făcute în legătură cu influenţa aeraţiei asupra cineticii flotaţiei şi a interdependenţei dintre unele mărimi caracteristice ale aeraţiei.

În cadrul acestor cercetări s-a urmărit, pe de o parte, desfăşurarea procesului de flotaţie în diferite condiţii de aeraţie şi, pe de altă parte, schimbarea unor mărimi caracteristice ale aeraţiei antrenate de variaţia debitului.

În acest scop s-au făcut determinări ale distribuţiei bulelor din tulbureală după mărime în diverse condiţii de debit, determinări de conţinuturi de aer în tulbureală, încercări de flotaţie cu diferite minerale în condiţii variate de aeraţie.

I. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

a. *Determinări de mărimi caracteristice ale aeraţiei.* Pentru determinarea mărimii bulelor de aer din celula de flotaţie s-au făcut fotografieri directe ale bulelor aflate într-un anumit spaţiu din celulă umplută cu apă.

Una din dificultăţile principale la cercetarea mărimii bulelor de aer prin fotografiere, constă în aceea că, în general, fotografierea nu se poate face în prezenţa particulelor minerale, ci numai în apă fără minereu. Or, este de presupus, că prezenţa particulelor minerale, flotabile şi neflotabile, afectează într-o oarecare măsură distribuţia şi mişcarea bulelor în tulbureală.

Avînd în vedere că în timpul fotografierii, toate celelalte condiţii (viteza rotorului, concentraţia de spumant, debit de aer) au fost aceleaşi cu cele din timpul flotaţiei, considerăm că informaţiile căpătate prin fotografiere în apa fără minereu permit să se tragă concluzii valabile.

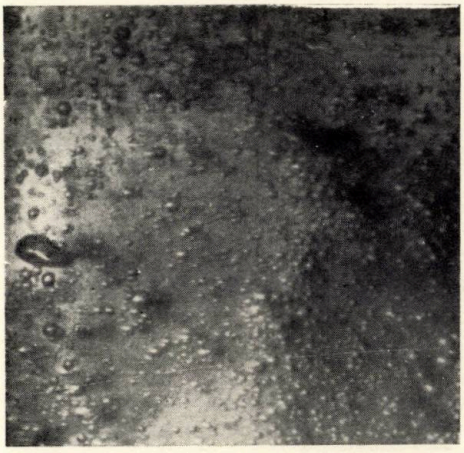
Pentru a fi posibilă fotografierea, am folosit o celulă de flotaţie de laborator, de 1 800 cm^3, transparentă (din plexiglass), în care, printr-un perete mobil am limitat un spaţiu de fotografiere cu dimensiuni, în planul orizontal de aprox. 10 × 90 mm. Cîmpul de fotografiere a avut dimensiuni de aprox. 90 × 90 mm, fotografierea făcîndu-se cu un aparat „Exakta", iar iluminarea cu o lampă electronică.

În timpul fotografierii, condiţiile de lucru — debit de aer, concentraţia de spumant, viteza rotorului, înălţimea lichidului în celulă, cu excepţia prezenţei minereului — au fost aceleaşi cu condiţiile în care s-au făcut şi încercările de flotaţie cu probe de minereu.

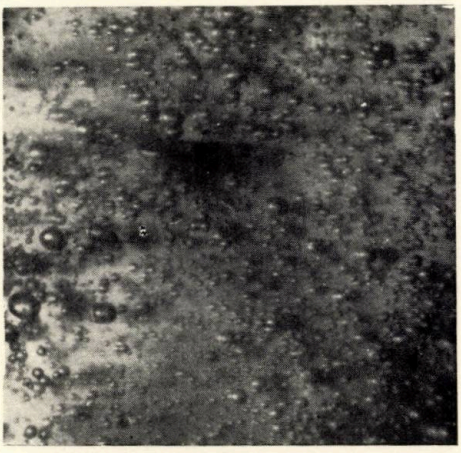
Celula de flotaţie, de tipul cu agitaţie mecanică şi sub aeraţie, a fost alimentată cu aer, de o instalaţie cuprinzînd : un compresor cu rezervor de aer, reductor şi regulator de presiune, reometru capilar cu micromanometru diferenţial pentru determinat debitele, manometru cu apă pentru măsurarea presiunii aerului la intrarea în celulă.

Debitele au variat între 0,85 şi 4,75 dm^3/dm^3 şi min.

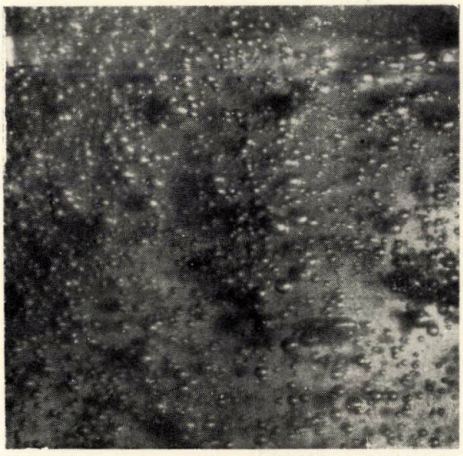
În figura 1 sînt redate cîteva din fotografiile obţinute la diferite debite.



a. Debit 1,10 dm^3/dm^3 şi min, ulei de pin 30 mg/l;



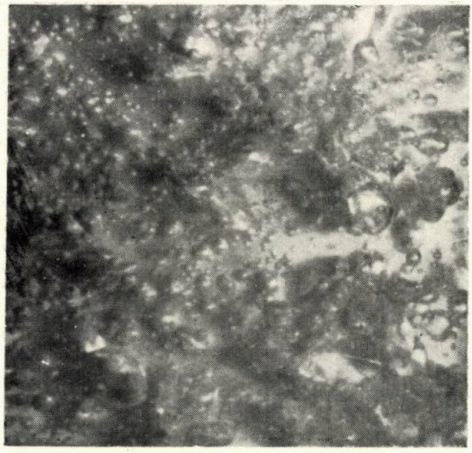
b. Debit 1,61 dm^3/dm^3 şi min, ulei de pin 30 mg/l;



c. Debit 2,50 dm^3/dm^3 şi min, ulei de pin 30 mg/l;

d. Debit 3,33 dm^3/dm^3 şi min, ulei de pin 30 mg/l;

Fig. 1. — Fotografii de bule.



e. Debit 4,75 dm^3/dm^3 şi min, ulei de pin 30 mg/l ;

f. Debit 2,50 dm^3/dm^3 şi min, fără spumant.

Fig. 1. — Fotografii de bule.

Mărimea și distribuția după mărime a bulelor, au fost determinate prin măsurarea dimensiunilor imaginilor pe reproducerile fotografice mărite. Dispunîndu-se de mai multe fotografii pentru aceleași condiții de debit, s-au făcut, pentru fiecare caz în parte, măsurători pentru cîteva sute de bule.

Distribuțiile bulelor după mărime, determinate la diferite debite, sînt ilustrate în graficele din figura 2.

Așa cum au arătat majoritatea autorilor care au cercetat aerația, [2], [4], [5], [6], [7] și în cazul nostru se vede o deosebire netă între mărimea și distribuția bulelor în prezența spumantului și mărimea și distribuția bulelor în lipsa spumantului.

Fără spumant, bulele au în general dimensiuni mari. În prezența spumantului, distribuția este mai strînsă predominînd bulele de dimensiuni mici (0,5—1,5 mm). De asemenea se observă o schimbare a distribuției o dată cu mărirea debitului în sensul că la debite mari apar mult mai multe bule cu dimensiuni mari.

Pe baza distribuțiilor după mărime, s-au calculat diametrele medii echivalente. S-a considerat, ținîndu-se seama de faptul că în flotație are mare importanță suprafața gaz-lichid existentă, că diametrul echivalent este diametrul unor bule care la un număr N de bule egal cu numărul bulelor de diferite dimensiuni, dau aceeași suprafață. De aceea, s-a folosit pentru calcularea diametrului echivalent, relația

$$D = \frac{\sqrt{\Sigma p_i d_i^2}}{\Sigma p_i}, \qquad (1)$$

în care :

d_i — diametrul mediu al unei clase de bule,

p_i — proporția de bule cu diametrul mediu d_i.

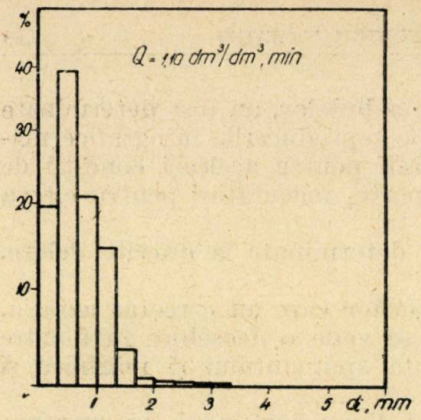
Diametrele medii obținute prin calcul sînt date în tabela 1.

Tabela 1

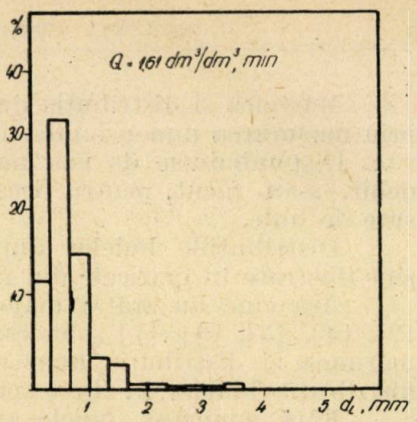
Debit Q dm³/dm³,min	Diametru echivalent D mm	Conținut de aer în tulbureală V_a cm³/dm³	Durata medie de trecere T s
0,84	—	34,5	2,48
1,10	0,79	41,2	2,22
1,61	0,85	50,6	1,87
2,50	1,00	64,0	1,55
3,33	1,15	75,5	1,36
4,75	1,42	87,3	1,11

Se constată o creștere sensibilă a diametrului echivalent, o dată cu creșterea debitului.

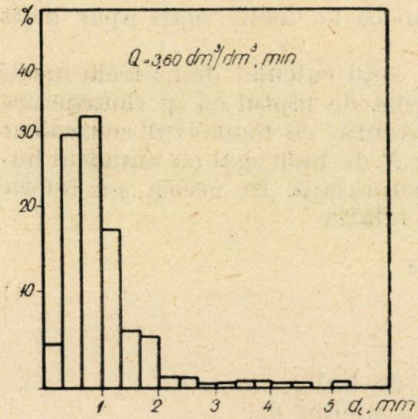
În timpul încercărilor de flotație, s-au determinat și conținuturile de aer V_a ale tulburelii, corespunzătoare diferitelor debite măsurînd va-



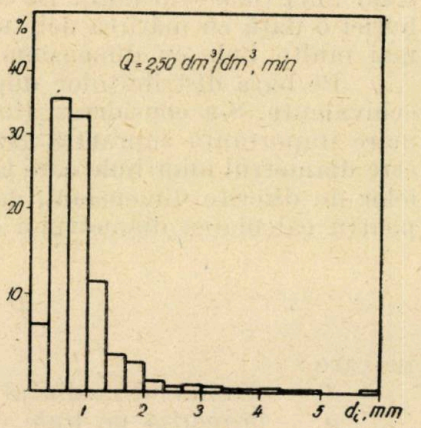
a. Debit 1,10 dm^3/dm^3 și min, ulei de pin 30 mg/l;



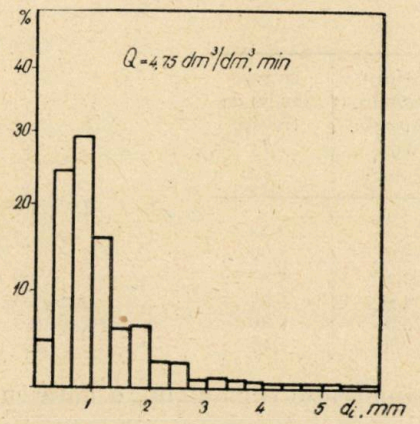
b. Debit 1,61 dm^3/dm^3 și min, ulei de pin 30 mg/l;



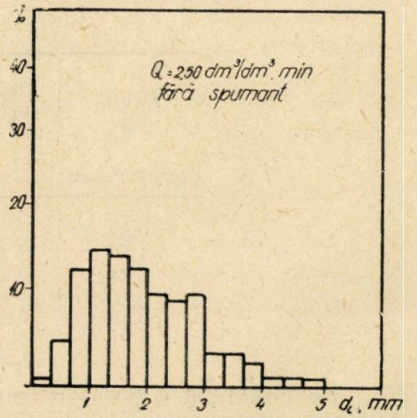
c. Debit 2,50 dm^3/dm^3 și min, ulei de pin 30 mg/l;



d. Debit 3,33 dm^3/dm^3 și min, ulei de pin 30 mg/l;



e. Debit 4,75 dm^3/dm^3 și min, ulei de pin 30 mg/l;



f. Debit 2,50 dm^3/dm^3 și min, fără spumant.

Fig. 2. — Distribuția după mărime a bulelor.

riația volumului tulburelii în timpul introducerii aerului în celulă sau la oprirea aerului.

Pe baza conținutului de aer al tulburelii, s-a calculat, pentru fiecare debit, durata medie T de trecere a aerului prin celula de flotație. Conținuturile de aer, exprimate în cm^3 aer la 1 dm^3 de tulbureală aerată, și

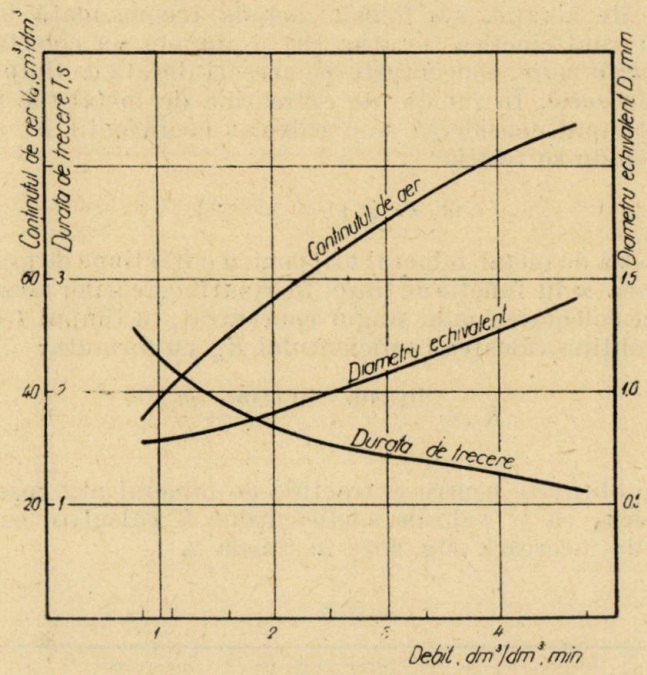


Fig. 3. — Variația conținutului de aer și a timpului mediu de staționare, în funcție de debit.

duratele de trecere exprimate în secunde, pentru diferite debite, sînt date în tabela 1, iar variația lor este ilustrată în graficul din figura 3.

b. *Încercări de flotație.* Pentru cercetarea influenței condițiilor de aerație asupra cineticii flotației, s-au executat încercări de flotație cu diferite minerale curate sau amestecuri de minerale, variindu-se debitul de aer.

În această lucrare sînt prezentate rezultatele medii obținute la 4 serii de încercări executate toate în aceeași celulă de flotație (celula de plexiglass, de 1 800 cm^3, cu agitare mecanică) și în condiții asemănătoare în ceea ce privește concentrația de spumant, viteza rotorului, modul de colectare al concentratului etc.

Pentru determinarea debitului de aer și menținerea lui constantă, s-a folosit instalația descrisă mai înainte.

Încercările notate cu A s-au făcut cu cîte 400 g pirită curată, fracțiunea 0,15—0,20 mm, 80 mg xantat etil de sodiu, încercările B, cu cîte 100 g pirită curată, fracțiunea 0,15—0,20 mm, 20 mg xantat etil de sodiu ;

încercările *C* cu cîte 200 g concentrat de pirită, fracţiunea 0,10—0,15 mm, 25 mg xantat etil de sodiu; încercările *D* cu cîte 100 g galenă curată, fracţiunea 0,10—0,15 mm, 10 mg xantat etil de sodiu. Cantitatea de spumant (ulei de pin) folosită la fiecare încercare a fost de circa 55 mg.

Pentru compararea comportării aceluiaşi mineral la flotaţie în condiţii diferite de aeraţie, s-a folosit metoda recomandată într-o lucrare anterioară privind cinetica flotaţiei [9] şi anume, s-a colectat, la fiecare încercare dintr-o serie, concentrate pe aceeaşi durată de timp pentru toate încercările din serie. În funcţie de extracţiile de metal (de mineral util) realizate în timpul considerat s-au calculat coeficienţii K_x ai vitezei de flotaţie, folosindu-se relaţia

$$m_x = \psi_x (1 - e^{-K_x \cdot t}), \qquad (2)$$

care dă extracţia de metal mineral util pentru o fracţiune de granulometrică cu dimensiunea x în funcţie de timp. În cazul încercărilor noastre $\psi_x \approx 100$ astfel că prin colectarea unui singur concentrat, în timpul t şi analizarea lui, se poate obţine valoarea coeficientului K_x cu formula:

$$K_x = \frac{\ln 100 - \ln (100 - m_x)}{t}.$$

Valorile obţinute pentru extracţiile de mineral util corespunzătoare debitelor diferite ca şi valorile coeficienţilor K calculate pe baza lor la fiecare serie de încercări, sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Q dm³/dm³, min	Încercările *A*			Încercările *B*			Încercările *C*			Încercările *D*		
	t s	m %	K s^{-1}	t s	m %	K s^{-1}	t s	m %	K s^{-1}	t s	m %	K s^{-1}
0,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	66,9	0,057
1,10	—	—	—	30	67,5	0,039	—	—	—	20	78,2	0,076
1,61	60	65,2	0,0176	30	81,4	0,056	60	54,0	0,013	20	89,1	0,111
2,50	60	74,0	0,0225	30	86,8	0,068	60	66,1	0,018	20	92,7	0,131
3,33	60	80,7	0,0274	30	85,5	0,064	60	59,1	0,015	20	94,3	0,142
4,75	60	76,2	0,0239	30	81,0	0,055	—	—	—	20	91,4	0,123

Pentru o mai sugestivă ilustrare a diferenţelor între rezultatele flotaţiilor cu diferite aeraţii, s-au trasat dreptele $\ln \frac{100}{100 - m_x} = K_x t$, care sînt arătate în figura 4.

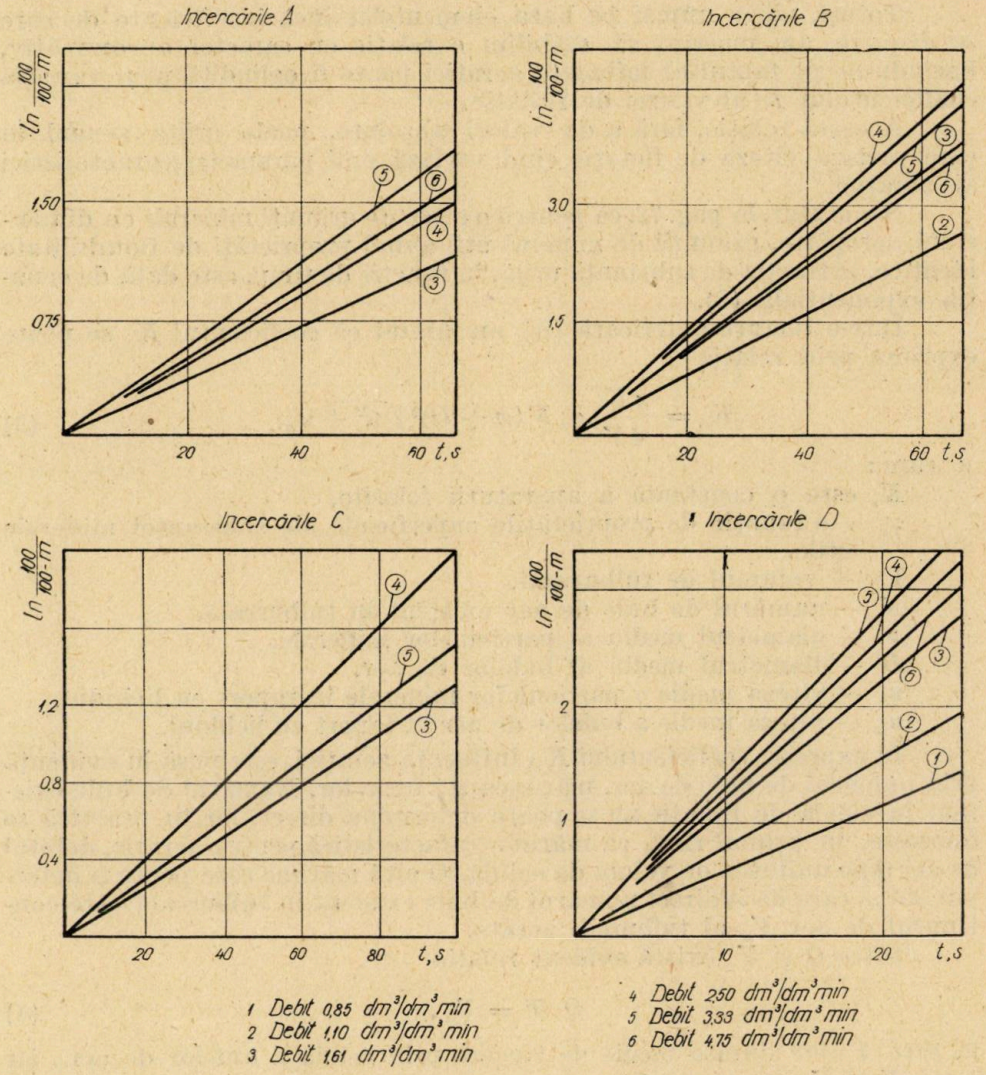


Fig. 4. — Dreptele $\ln \frac{100}{100-m} = Kt$ pentru diferite debite.

II. CONSIDERAȚII TEORETICE ȘI INTERPRETAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

Ar fi interesant să se găsească, pe cale teoretică, o relație între aerație, reprezentată prin mărimile care o caracterizează și viteza de flotație.

Este foarte probabil imposibil să se stabilească în prezent o relație precisă care să țină seamă de toți parametrii și de toate interdependențele, dată fiind insuficiența cercetărilor executate pînă acum.

Totuşi, chiar numai pe baza elementelor încă insuficiente de care se dispune, am încercat să stabilim o relaţie cu caracter aproximativ, bazîndu-ne pe faptul că influenţa aeraţiei poate fi oglindită prin variaţia coeficientului K al vitezei de flotaţie.

Această relaţie, fără a da valori absolute, poate arăta sensul în care variază viteza de flotaţie cînd variază unii parametri caracteristici ai aeraţiei.

S-a arătat, la pag. 72, că pentru o clasă de grăunţi minerali cu dimensiuni apropiate, grăunţii de mineral util avînd proprietăţi de flotabilitate identice, extracţia de substanţă utilă, în funcţie de timp, este dată de ecuaţia exponenţială (2).

Într-o lucrare anterioară [8], am arătat că coeficientul K_x se poate exprima prin relaţia

$$K_x = \frac{\pi K_e}{4V} \varphi_x N (x + D)^2 \sqrt{u_x^2 + u_D^2}, \qquad (3)$$

în care :

K_e este o constantă a aparaturii folosite,
φ_x — o funcţie de proprietăţile superficiale ale substanţei minerale utile,
V — volumul de tulbureală,
N — numărul de bule de aer existent în tulbureală,
x — diametrul mediu al particulelor minerale,
D — diametrul mediu al bulelor de aer,
u_x — viteza medie a particulelor minerale în raport cu lichidul,
u_D — viteza medie a bulelor de aer în raport cu lichidul.

În expresia coeficientului K_x, influenţa aeraţiei, este pusă în evidenţă prin numărul de bule de aer, mărimea şi viteza lor. Numărul de bule existent în celula de flotaţie nu se poate determina direct, iar în practică se foloseşte, în primul rînd, ca mărime caracteristică pentru aeraţie, debitul de aer Q pe unitatea de volum de celulă. O altă mărime care poate fi determinată şi care dă indirect numărul de bule existent în tulbureală este conţinutul de aer V_a al tulburelii aerate.

Între Q şi V_a există evident relaţia

$$Q \cdot T = V_a, \qquad (4)$$

în care T este durata medie de trecere prin celulă a bulelor de aer ; iar între N şi V_a există relaţia

$$N \cdot a D^3 = V_a \qquad (5)$$

unde a este un coeficient de formă.

Ecuaţia (3) poate fi transformată astfel încît să fie puse în evidenţă mărimile Q, T, D, u_D.

Ţinînd seama de (4) şi (5) se obţine

$$K_x = \frac{\pi K_e \varphi_x}{4 \cdot a \cdot V} \cdot \frac{Q\, T\, u_D}{D} \cdot \left(\frac{x}{D} + 1\right)^2 \sqrt{\left(\frac{u_x}{u_D}\right)^2 + 1}. \qquad (6)$$

Ecuația (6) poate fi folosită pentru determinarea sensului în care va varia coeficientul vitezei de flotație K_x, cînd condițiile de aerație variază, presupunînd că se cunoaște o valoare a lui corespunzătoare unei aerații oarecare caracterizată prin mărimile Q_0, T_0, D_0, u_{D_0}. Fie K_0 această valoare și K_i valoarea căutată pentru altă aerație caracterizată prin mărimile Q_i, T_i, D_i, u_{Di}. Valoarea raportului $\frac{K_i}{K_0}$ este dată de

$$\frac{K_i}{K_0} = \frac{Q_i D_0 T_i u_{Di}}{Q_0 D_i T_0 u_{D_0}} \left(\frac{\frac{x}{D_i} + 1}{\frac{x}{D_0} + 1} \right)^2 \cdot \sqrt{\frac{\left(\frac{u_x}{u_{D_i}}\right)^2 + 1}{\left(\frac{u_x}{u_{D_0}}\right)^2 + 1}}, \tag{7}$$

mărimile K_e, φ_x, V nefiind influențate de schimbarea debitului.

Făcînd notațiile :

$$n_Q = \frac{Q_i}{Q_0},$$

$$n_D = \frac{D_i}{D_0},$$

$$n_T = \frac{T_i}{T_0},$$

$$n_u = \frac{u_{D_i}}{u_{D_0}},$$

$$\beta = \left(\frac{\frac{x}{D_i} + 1}{\frac{x}{D_0} + 1} \right)^2,$$

$$\xi = \sqrt{\frac{\left(\frac{u_x}{u_{D_i}}\right)^2 + 1}{\left(\frac{u_x}{u_{D_0}}\right)^2 + 1}},$$

se obține

$$\frac{K_i}{K_0} = \frac{n_Q n_T n_u}{n_D} \cdot \beta \cdot \xi. \tag{8}$$

În relaţiile de mai sus în afară de raporturile diametrelor medii, ale debitelor şi timpurilor de trecere apare pe de o parte raportul dintre vitezele medii ale bulelor în condiţiile debitelor diferite şi pe de altă parte raportul vitezelor medii ale particulelor şi bulelor (raportul ultim este inclus în ξ).

Atît vitezele particulelor cît şi ale bulelor sînt foarte greu de apreciat în condiţiile de tulbureală existente în celula de flotaţie. Totuşi fiind vorba de viteze faţă de lichid, care apar sub formă de raporturi se poate considera că nu se face o eroare mare luînd, pentru calculul raporturilor, viteze limită de mişcare ale particulelor respectiv ale bulelor în apă, sub acţiunea forţelor gravitaţionale. Pentru particulele minerale, aceste viteze pot fi calculate cu ajutorul formulei lui Stokes (sau alta potrivită cu mărimea particulelor). Pentru bule se pot admite vitezele limită, determinate de unii autori în apă în prezenţa unor concentraţii de spumant asemănătoare concentraţiilor întîlnite în practică.

În cazul bulelor de dimensiuni diferite, viteza medie poate fi calculată cu ajutorul relaţiei

$$u_D = \frac{\Sigma u_i p_i d_i^3}{\Sigma p_i d_i^3}, \tag{9}$$

în care

u_i este viteza bulelor cu diametrul d_i,
d_i — diametrul mediu al unei clase de bule,
p_i — proporţia de bule cu diametrul d_i.

Ţinînd seama de faptul că, în general, viteza limită a particulelor minerale este mică faţă de viteza limită a bulelor, se poate observa că ξ are valori destul de apropiate de 1, după cum de altfel se vede şi din datele tabelei 3 unde sînt arătate o serie de valori calculate pentru ξ.

Pentru a vedea în ce măsură deducţiile care se pot face pe baza relaţiei stabilită teoretic, privind variaţia lui K în funcţie de aeraţie, concordă cu rezultate experimentale, am calculat cu ajutorul relaţiei (8) valorile raportului K_i/K_0 pentru diferite condiţii de aeraţie. S-a luat, pentru raportare, condiţiile debitului de $\sim$ 1,61 dm^3/dm^3 şi min. Valorile astfel calculate au fost comparate cu valorile coeficienţilor vitezelor de flotaţie determinate direct prin încercări de flotaţie.

Pentru calcule am folosit datele privind diametrele medii ale bulelor, duratele de trecere ale aerului prin celula de flotaţie şi valorile coeficienţilor vitezelor de flotaţie determinate prin încercările descrise mai înainte.

Vitezele medii u_D ale bulelor au fost calculate cu relaţia (9), folosind pentru vitezele claselor de mărimi de bule cu diametrele medii d_i, vitezele determinate de D. Fuerstenau şi C. Wayman, [7], distribuţiile după mărime fiind acelea determinate prin fotografiere.

În tabela 3 sînt date valorile calculate pentru raportul $\frac{K_i}{K_0}$ pe baza mărimilor caracteristice principale ale aeraţiei, în condiţiile încercărilor noastre, luînd pentru raportare condiţiile debitului de 1,6 dm^3/dm^3 şi min.

Tabela 3

Q_i dm³/dm³, min		1,10	1,61	2,50	3,33	4,75
$n_Q = \frac{Q_i}{Q_0}$		0,68	1	1,55	2,06	2,93
$n_D = \frac{D_i}{D_0}$		0,93	1	1,18	1,35	1,67
$n_T = \frac{T_i}{T_0}$		1,19	1	0,84	0,73	0,59
$n_u = \frac{u_{D_i}}{u_{D_0}}$		0,91	1	1,17	1,21	1,23
Încercări *A* și *B* $x = 0{,}175$ mm $U_x = 6{,}2$ cm/s	β	1,030	1	0,950	0,915	0,870
	ξ	1,030	1	0,982	0,980	0,976
	$\frac{K_i}{K_0}$	0,84	1	1,19	1,21	1,07
Încercări *C* $x = 0{,}125$ mm $U_x = 3{,}2$ cm/s	β	1,020	1	0,965	0,935	0,903
	ξ	1,005	1	0,994	0,993	0,992
	$\frac{K_i}{K_0}$	0,805	1	1,22	1,24	1,14
Încercări *D* $x = 0{,}125$ mm $U_x = 4{,}3$ cm/s	β	1,020	1	0,965	0,935	0,903
	ξ	1,020	1	0,990	0,988	0,986
	$\frac{K_i}{K_0}$	0,810	1	1,21	1,23	1,14

Mărimi de referință: $Q_0 = 1{,}61$ dm³/dm³, min; $D_0 = 0{,}85$ mm; $T_0 = 1{,}87$ s; $U_{D_0} = 15{,}7$ cm/s

Valorile raportului $\frac{K_i}{K_0}$ determinate pe baza relației teoretice sînt reprezentate grafic, în funcție de variația debitului, în figura 5, în comparație cu aceleași raporturi calculate pe baza încercărilor de flotație, pentru fiecare serie de încercări în parte.

Se poate observa că, fără să existe o suprapunere perfectă, alura curbelor trasate pe baza considerațiilor teoretice este foarte asemănătoare cu alura curbelor trasate pe baza determinărilor directe a coeficienților K.

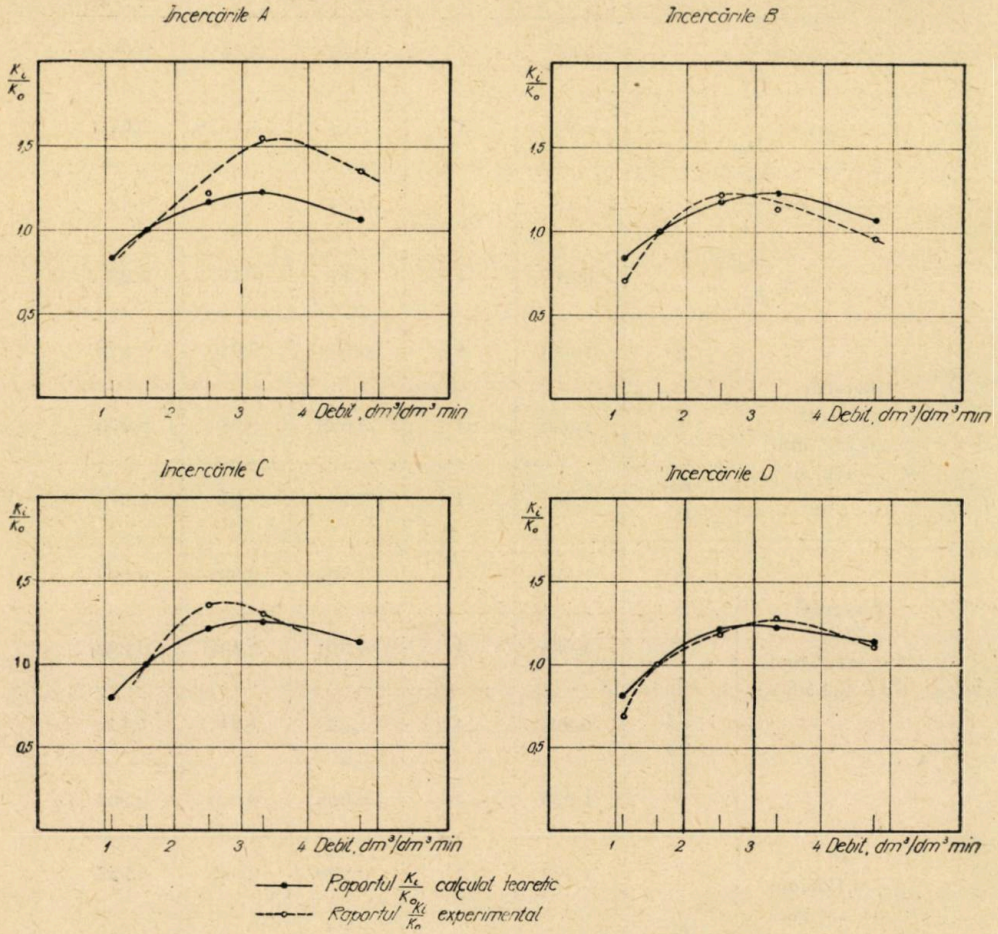


Fig. 5. — Variația raportului $\frac{K_i}{K_0}$ în funcție de debitul de aer.

De altfel, nici nu se poate aştepta la o suprapunere perfectă a celor două curbe, dacă se are în vedere că la stabilirea ecuației (8), s-au făcut unele presupuneri care aproximează realitatea (s-a admis un diametru mediu al bulelor, s-au admis ca viteze relative ale particulelor minerale şi ale bulelor în raport cu lichidul vitezele lor limită în mediu liniştit şi s-a admis că nici unul din parametrii n_G, n_D, n_T, n_u nu variază în timpul flotației). Aceste presupuneri sînt în parte justificate. Totuşi

este posibil ca datorită scăderii concentrației de spumant pe măsură ce se evacuează concentratul, să existe o oarecare variație a diametrului mediu al bulelor.

De asemenea raportul $\frac{K_i}{K_0}$ poate să fie influențat și de cantitatea de substanță solidă — utilă și sterilă — existentă în celulă, și care variază în decursul flotației.

Pe lîngă aceasta, la fotografiere, deși s-au păstrat aceleași condiții ca la flotație, în celulă nu exista minereu.

Cu toate că curbele stabilite experimental nu se suprapun peste cele deduse teoretic, atît unele cît și altele avînd însă aceeași alură pentru toate cele 4 serii de experiențe făcute, se poate trage concluzia că mărirea debitului de aer introdus în celula de flotație are ca urmare o creștere a vitezei de flotație și că există un debit de aer optim care dacă este depășit, viteza de flotație începe să scadă.

De altfel, din simpla examinare a formulei teoretice (8) se poate explica existența unui debit de aer optim. Formula (8) arată că coeficientul vitezei de flotație crește o dată cu creșterea debitului de aer, a timpului de trecere prin celulă a bulelor de aer, a vitezei medii a bulelor față de lichid, și scade cu creșterea diametrului bulelor. Pe de altă parte cercetările experimentale au arătat că mărirea debitului de aer produce o mărire a diametrului mediu al bulelor, și o micșorare a duratei de trecere a bulelor prin tulbureală. Prin aceasta, efectul pozitiv al creșterii debitului asupra vitezei de flotație poate fi compensat, de la o anumită limită, de efectul negativ al măririi diametrului mediu și al micșorării duratei de trecere.

Interdependența dintre mărimile care caracterizează aerația (debit de aer, diametrul mediu al bulelor, durata de trecere) pusă în evidență prin încercările experimentale și dependența coeficientului vitezei de flotație de aceste mărimi, permit să se observe că rezultatele unei flotații pot fi îmbunătățite, acționînd nu numai asupra debitului ci și asupra altei mărimi caracteristice a aerației și anume asupra diametrului mediu al bulelor (păstrînd debitul constant). Acest lucru se poate face prin modificarea condițiilor de dispersare a aerului (construcția și viteza rotorului etc.). Limitele între care se poate acționa asupra mărimii și distribuției după mărimea bulelor de aer, fără schimbarea debitului, cu efect favorabil asupra flotației urmează să fie stabilite prin cercetări experimentale.

III. CONCLUZII

Cercetările făcute au permis să se tragă concluzia că debitul de aer are o influență apreciabilă asupra flotației și anume, prin mărirea debitului se produce o creștere a vitezei de flotație, dar că această creștere se produce pînă la un debit de aer optim care dacă este depășit, viteza de flotație începe să se micșoreze.

Cercetările experimentale au mai arătat că mărirea debitului de aer produce o mărire a diametrului mediu al bulelor prin creșterea proporție

de bule mari şi prin mărirea diametrului maxim. De asemenea, experimental s-a constatat că mărirea debitului de aer are ca efect o micşorare a duratei de trecere a bulelor prin tulbureală.

Folosind formula (8), stabilită teoretic, care exprimă legătura între mărimile caracteristice ale aeraţiei şi coeficientul vitezei de flotaţie, s-a putut explica existenţa unui debit de aer optim constatat experimental.

Primită la redacţie la data de 26 noiembrie 1960

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЭРАЦИИ НА КИНЕТИКУ ФЛОТАЦИИ

РЕЗЮМЕ

В работе излагаются некоторые из исследований, проведенных для выяснения влияния аэрации на кинетику флотации и взаимозависимости между некоторыми характерными величинами аэрации.

Определения производились по величине воздушных пузырьков путем непосредственного их фотографирования во флотационной ванне, изменяя расход воздуха, и были рассчитаны соответствующие средние диаметры.

Одновременно наблюдалось влияние расхода воздуха на содержание воздуха в пульпе.

Были проведены также флотационные испытания с различными минералами в различных условиях аэрации.

Было установлено, что повышение расхода воздуха вызывает увеличение среднего диаметра воздушных пузырьков благодаря увеличению процентного количества больших пузырьков и их максимального диаметра. Было также установлено, что повышение расхода воздуха сокращает время прохода пузырьков через пульпу.

Исходя от выражения коэффициента скорости флотации, выведенного в одной из предыдущих работ, было выведено соотношение, при помощи которого выявляется способ, каким изменение основных характерных величин аэрации (расход, диаметр пузырьков, продолжительность прохода воздуха через пульпу) влияет на коэффициент скорости флотации.

Форма проведенных на основании теоретических соображений кривых изменения коэффициента скорости флотации в зависимости от скорости подачи воздуха очень сходна с формой кривых, проведенных на основании непосредственных опытных определений коэффициента скорости флотации.

Результаты опытных исследований, подтвержденные теоретически выведенным соотношением, показывают, что расход воздуха влияет на флотацию в том смысле, что при увеличении подачи воздуха проис-

ходит значительное повышение скорости флотации, но что существует также такое значение расхода, превышение которого ведет к уменьшению скорости флотации.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Фотографии пузырьков.
a. Расход 1,10 дм³/дм³. мин., сосновое масло 30 мг/л
b. " 1,61 " " " " " "
c. " 2,50 " " " " " "
d. " 3,33 " " " " " "
e. " 4,75 " " " " " "
f. " 2,50 " " , без вспенителя.

Рис. 2. — Распределение пузырьков по величине.
a. Расход 1,10 дм³/дм³. мин., сосновое масло 30 мг/л
b. " 1,61 " " " " " "
c. " 2,50 " " " " " "
d. " 3,33 " " " " " "
e. " 4,75 " " " " " "
f. " 2,50 " " , без вспенителя.

Рис. 3. — Изменение содержания воздуха и среднего времени его пребывания в зависимости от расхода.

Рис. 4. — Прямые $\ln \frac{100}{100-m} = Kt$ для различных расходов.

Рис. 5. — Изменение соотношения $\frac{K_i}{K_0}$ в зависимости от расхода воздуха.

RECHERCHES CONCERNANT L'INFLUENCE DE L'AÉRATION SUR LA CINÉTIQUE DE LA FLOTTATION

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent quelques-unes de leurs recherches relatives à l'influence de l'aération sur la cinétique de la flottation, et à l'interdépendance de certaines grandeurs caractéristiques de l'aération.

Ils ont déterminé la grosseur des bulles d'air en les photographiant directement dans la cellule de flottation et en variant le débit d'air, et ils ont calculé les diamètres moyens correspondants.

Ils ont suivi en même temps l'influence du débit d'air sur la teneur en air de la pulpe.

Ils ont également procédé à des recherches de flottation avec divers minéraux et dans des conditions d'aération différentes.

Ils ont constaté que l'augmentation du débit d'air augmentait le diamètre moyen des bulles par la majoration de la proportion de grandes

bulles et l'augmentation du diamètre maximum des bulles. Ils ont aussi observé que l'accroissement du débit d'air diminuait la durée de passage des bulles à travers la pulpe.

Partant de l'expression du coefficient de la vitesse de flottation — établie dans un travail antérieur — ils ont déduit une relation par laquelle est mise en évidence la manière dont la variation des principales grandeurs caractéristiques de l'aération (débit, diamètre des bulles, durée de passage de l'air à travers la pulpe) influence le coefficient de la vitesse de flottation.

L'allure des courbes tracées, en vertu des considérations théoriques, pour la variation du coefficient de la vitesse de flottation en fonction de la variation du débit d'air, est très semblable à l'allure des courbes tracées en recourant aux déterminations expérimentales directes du coefficient de la vitesse de flottation.

Les résultats des recherches expérimentales, justifiés par la relation établie théoriquement, montrent que le débit d'air exerce une influence sur la flottation car son augmentation a produit un accroissement appréciable de la vitesse de flottation, avec la restriction qu'il existe un débit dont le dépassement entraîne la baisse de la vitesse de flottation.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Photographies de bulles.
a. — Débit 1,10 dm^3/dm^3 minute, huile de pin 30 mg/l ;
b. — „ 1,61 „ „ „ „ „ „ „
c. — „ 2,50 „ „ „ „ „ „ „
d. — „ 3,33 „ „ „ „ „ „ „
e. — „ 4,75 „ „ „ „ „ „ „
f. — „ 2,50 „ „ sans réactif moussant.

Fig. 2. — Distribution d'après la grosseur des bulles.
a. — Débit 1,10 dm^3/dm^3 minute, huile de pin 30 mg/l ;
b. — „ 1,61 „ „ „ „ „ „ „
c. — „ 2,50 „ „ „ „ „ „ „
d. — „ 3,33 „ „ „ „ „ „ „
e. — „ 4,75 „ „ „ „ „ „ „
f. — „ 2,50 „ „ sans réactif moussant.

Fig. 3. — Variation, en fonction du débit, de la teneur en air et de la durée moyenne de stationnement.

Fig. 4. — Les droites $\ln \frac{100}{100-m} = Kt$ pour différents débits.

Fig. 5. — Variation du rapport $\frac{K_i}{K_0}$ en fonction du débit d'air.

BIBLIOGRAFIE

1. О. С. Богданов, А. К. Поднек, В. Я. Хайнман, Н. А. Янис, *Вопросы теории и технологии флотации.* Труды института механовр., выпуск *124*, Ленинград, 1959.
2. В. И. Классен, В. А. Мокроусов, *Введение в теорию флотации.* Госгортехиздат, Москва, 1959.

3. С. Н. МИТРОФАНОВ, *Селективная флотация*. Металлургиздат. Москва, 1958.
4. W. GRÜNDER, W. SIEMENS, J. F. KAUFFMAN, *Die Messung der Belüftung von Flotationszellen*. Erzmetall, **IX**, *12* (dec.), 559—608 (1956).
5. A. I. R. BENNET, W. R. CHAPMANN, C. C. DELL, *Etudes dans le domaine de la flottation du charbon*. Troisième conférence internationale sur la préparation du charbon Bruxelles-Liège, 23—28 juin, 1958.
6. A. M. GAUDIN, *Flotation*. Editura Mc Graw-Hill, New York, 1957.
7. D. W. FUERSTENAU, C. H. WAYMAN, *Effects of chemical reagents on the motion of single air bubbles in water*. Min. Engin., **10**, *6* (iunie) 694—699, (1956).
8. I. HUBER PANU, *Contribuții la studiul cinetic al flotației*. Comunicările Acad. R.P.R., **VI**, *1*, 119 (1956).
9. I. HUBER PANU, BUJOR GEORGESCU, *Variația indicilor tehnologici ai flotației în funcție de durata procesului în cazul producerii unui singur concentrat*. Studii și cercetări de metalurgie, **I**, *1*, 149—172 (1956).

CONTRIBUŢII LA STUDIUL BETOANELOR REFRACTARE

DE

AL. BRANISKI

1. INTRODUCERE

Betoane refractare sînt materiale de construcţii monolitice (fără rosturi) cu rezistenţe piroscopice peste 1 580°C. Acestea se realizează fără ardere, prin legare chimică la rece a unor agregate refractare adecvate de diferite dimensiuni, cu ajutorul lianţilor hidraulici. Ele sînt folosite pe însăşi locul de realizare, contrar produselor refractare nearse, de asemenea legate chimic cu diferiţi lianţi hidraulici şi fasonate cu ajutorul presiunilor foarte înalte, dar utilizate, cu rosturi, pe alt loc decît cel de fabricare. Betoane suprarefractare sînt betoane ale căror rezistenţe piroscopice depăşesc temperatura de 1 790°C.

Proprietăţile şi procedeele de fabricare ale betoanelor refractare au fost cercetate foarte amănunţit de către Nekrasov [1] în U.R.S.S., Braniski [2], [3] şi Deică [4] în R.P.R., cît şi de Coss şi Cent [5], Czernin [6], Hussey [7], Lepingle [8], Möser [9], Giles [10], Williams [11], Robson [12], Wygant şi Bulkley [13] şi alţii. Lehmann şi Mitusch [14] arată că atît proprietăţile, cît şi comportarea betoanelor refractare la temperaturi înalte rezultă din compoziţia lor chimică şi stabilesc o serie de reguli cu ajutorul cărora se pot deduce cu precizie compoziţiile betoanelor refractare cu ciment aluminos corespunzătoare diferitelor condiţii optime de folosire.

Cimenturile obişnuite: cimentul portland şi cimentul aluminos (de calciu), sînt lianţi hidraulici *nerefractari* (cu rezistenţe piroscopice sub 1 580°C). Pentru realizarea betoanelor refractare calitativ superioare se folosesc cu precădere lianţi hidraulici *refractari*, ca de exemplu cimentul

refractar aluminos de calciu pe bază de dialuminat de calciu sau cimentul refractar aluminos de bariu [15].

Cimenturile refractare aluminoase de calciu pe bază de dialuminat de calciu au fost descoperite abia în 1943. Din 1950 ele sînt produse în unele țări pe scară industrială [16] sub denumirea de ciment Lafarge „Secar 250".

Cimenturile aluminoase de bariu [15] sînt cimenturi aluminoase obișnuite (de calciu) la care oxidul de calciu a fost înlocuit cu oxid de bariu. Dacă aceste cimenturi conțin fondanți (Fe_2O_3, SiO_2, MgO, Na_2O și K_2O) în cantitate redusă, ele sînt refractare, altfel nerefractare.

Cimenturile refractare aluminoase de bariu au rezistențe piroscopice între 1730 și 1815°C.

2. INFLUENȚA CIMENTULUI ASUPRA REFRACTARITĂȚII BETOANELOR

Refractaritatea unui beton depinde în primul rînd de rezistența piroscopică a agregatului și numai în al doilea rînd de aceea a cimentului folosit, deoarece agregatul intră în proporție de 70—90%, iar cimentul în proporție de numai 10—30% în compoziția betonului.

Este de la sine înțeles că agregatul și cimentul trebuie să aibă același caracter chimic, adică trebuie ca ambele să fie bazice, acide sau neutre, pentru a nu reacționa între ele și a nu compromite astfel refractaritatea betonului. În cazul cimenturilor aluminoase, care sînt specific *bazice*, agregatele refractare folosite trebuie să fie neapărat și ele bazice sau cel mult neutre, nu sînt acide (deșeuri de refractare silica, silico-argiloase etc.).

Faptul că refractaritatea este o înmuiere sub greutate proprie, o deformare la temperaturi înalte și nu o topire (fuziune), face ca relativ redusa cantitate de ciment din beton să aibă totuși o influență covîrșitoare asupra rezistenței piroscopice a betonului. Chiar dacă agregatul (scheletul) nu se topește, betonul se deformează la o anumită temperatură înaltă dacă cimentul (liantul) dintre granulele refractare se lichefiază.

Pentru a cerceta influența cimentului asupra refractarității betoanelor, s-au preparat 18 betoane din 3 feluri de agregate: argiloase, bauxitice și cromomagnezitice și 6 feluri de cimenturi: ciment portland, ciment aluminos obișnuit, de calciu (cafeniu-feruginos), ciment alb aluminos pe bază de aluminat monocalcic, ciment refractar aluminos pe bază de dialuminat de calciu și două cimenturi refractare aluminoase de bariu I și II. Aceste betoane au fost preparate în exact aceleași condiții, folosind la toate același conținut de ciment de 20%, același conținut de agregate de 80% și aceeași compoziție granulometrică a agregatelor refractare.

Compoziția chimică și refractaritatea cimenturilor utilizate este arătată în tabela 1.

Tabela 1

Compoziția chimică și refractaritatea cimenturilor utilizate

%	Ciment					
	portland	aluminos obișnuit de calciu (ciment fondu)	alb aluminos pe bază de aluminat monocalcic	refractar aluminos pe bază de dialuminat de calciu	refractar aluminos de bariu	
					I	II
SiO_2	21,43	4,23	0,45	0,34	0,68	5,99
Al_2O_3	5,71	37,18	62,81	72,73	39,61	29,60
Fe_2O_3	3,64	17,35	0,41	0,21	0,24	0,31
CaO	63,32	36,49	35,56	26,49	0,37	0,20
BaO	—	—	—	—	58,73	63,53
MgO	1,18	0,66	0,56	0,28	0,15	0,10
Alcalii	—	—	—	—	0,22	0,17
SO_3	1,69	—	—	—	—	—
Insolubil HCl	1,78	3,81	0,25	0,18	—	—
Pierdere la calcinare	1,57	0,42	—	—	—	—
Total	100,32	100,14	100,04	100,23	100,00	100,00
Refractaritatea °C	1 350	1 250	1 520	1 610	1 810	1 730
C.S.	12	8	19	27	36/37	33

Compoziția chimică a agregatelor refractare argiloase (deșeuri de șamotă) și bauxitice (bauxită albă sinterizată) este indicată în tabela 2.

Tabela 2

Compoziția chimică %	Deșeuri de șamotă	Bauxită albă sinterizată
SiO_2	58,57	13,61
Al_2O_3	38,42	78,34
Fe_2O_3	2,35	5,85
CaO	0,43	0,96
MgO	urme	0,64
Alcalii	0,47	0,60
Total	100,24	100,00

Caracteristicile tehnologice principale ale agregatelor refractare argiloase, bauxitice, cromomagnezitice, magnezitice și corindonice sînt arătate în tabela 3.

Tabela 3

Caracteristici tehnologice	Agregate refractare				
	Deșeuri de șamotă	Bauxită albă sinterizată	Deșeuri cromomagnezitice	Deșeuri magnezitice	Deșeuri corindonice
Refractaritate °C	1 750	1 850	>2 000	>2 000	1 930
Refractaritate C.S.	34	38	>42	>42	40
Rezistența la compresiune kgf/cm²	180	240	545	694	385
Porozitate aparentă %	24	21	22	18	17
Greutate volumetrică g/cm³	2,00	2,30	3,05	2,95	3,35
Rezistența la șocuri termice, cicluri	53	42	8	6	23

Tabela 4 ne arată refractaritatea betoanelor argiloase, bauxitice și cromomagnezitice cu diferitele cimenturi din tabela 1 ca liant.

Tabela 4

Refractaritatea în grade Celsius și Conuri Seger a betoanelor refractare cu diferite cimenturi ca liant

Felul liantului folosit Ciment :	Beton refractar					
	argilos		bauxitic		cromomagnezitic	
	°C	C.S.	°C	C.S.	°C	C.S.
Portland	1 380	13	1 450	15/16	1 520	19
Aluminos obișnuit (ciment fondu)	1 435	15	1 500	18	1 560	20/26
Aluminos pe bază de aluminat monocalcic	1 530	20	1 610	27	1 710	32
Refractar aluminos pe bază de dialuminat de calciu	1 630	28	1 690	31	1 810	36/37
Refractar aluminos de bariu I	1 730	33	1 790	36	1 880	39
Refractar aluminos de bariu II	1 670	30	1 750	34	1 850	38

Influența felului de ciment asupra refractarității betoanelor argiloase, bauxitice și cromomagnezitice este arătată în figura 1 (conținutul de ciment 20%, aceeași compoziție granulometrică, același grad de îndesare și aceeași consistență a betoanelor).

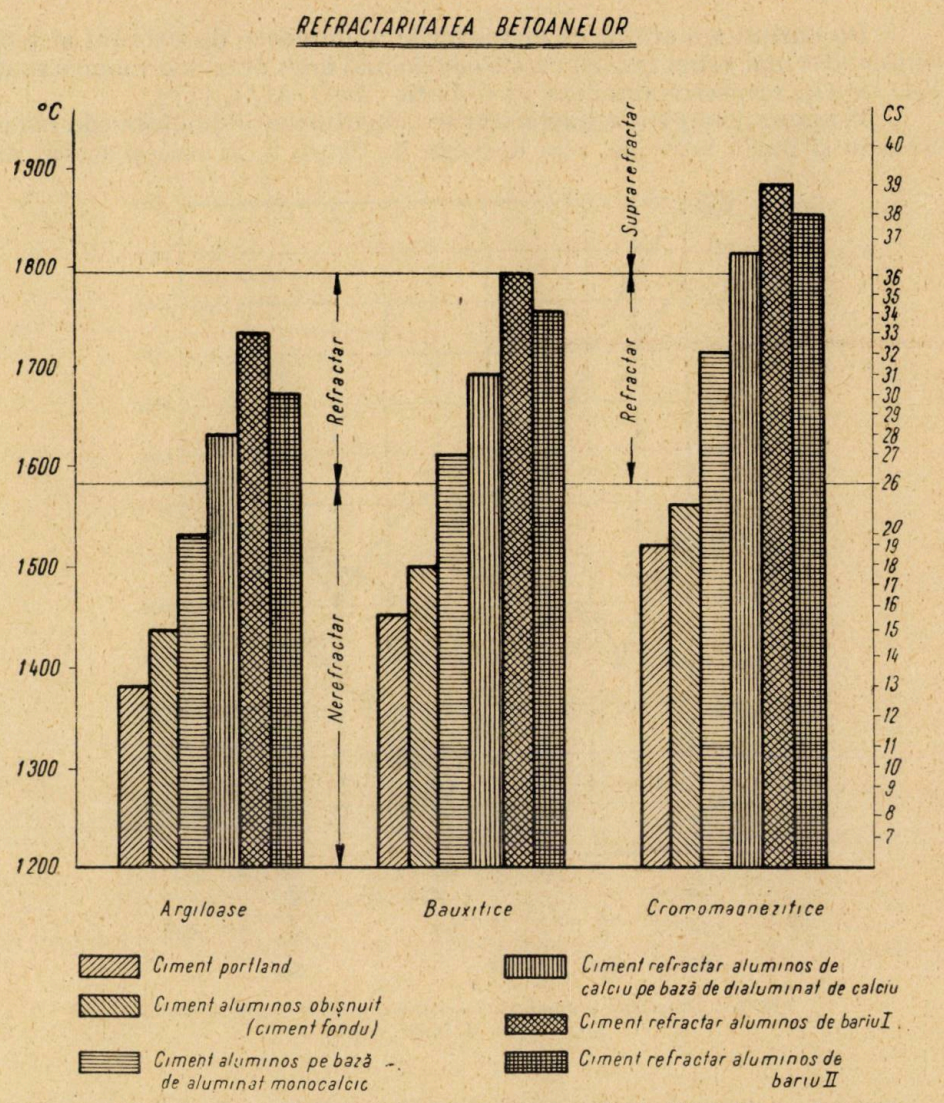


Fig. 1. — Influența diferitelor cimenturi asupra refractarității betoanelor argiloase, bauxitice și cromomagnezitice.

3. CAUZA REFRACTARITĂȚII MĂRITE A CIMENTURILOR ALUMINOASE DE STRONȚIU ȘI BARIU FAȚĂ DE REFRACTARITATEA CIMENTURILOR ALUMINOASE DE CALCIU

Se știe de mult că cimenturile aluminoase de calciu sînt cu atît mai refractare cu cît ele conțin mai mult dialuminat de calciu, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, respectiv aluminat monocalcic, $CaO \cdot Al_2O_3$ și mai puțini fondanți (Fe_2O_3, SiO_2, MgO și alcalii).

De curînd s-a arătat că cimenturile aluminoase de stronțiu și bariu sînt cu atît mai refractare cu cît ele conțin mai mult aluminat monostronțic $SrO \cdot Al_2O_3$, respectiv aluminat monobaric $BaO \cdot Al_2O_3$ [17].

Pentru a compara refractaritățile cimenturilor aluminoase de calciu, stronțiu și bariu între ele, s-au desenat în figura 2, la aceeași scară, dia-

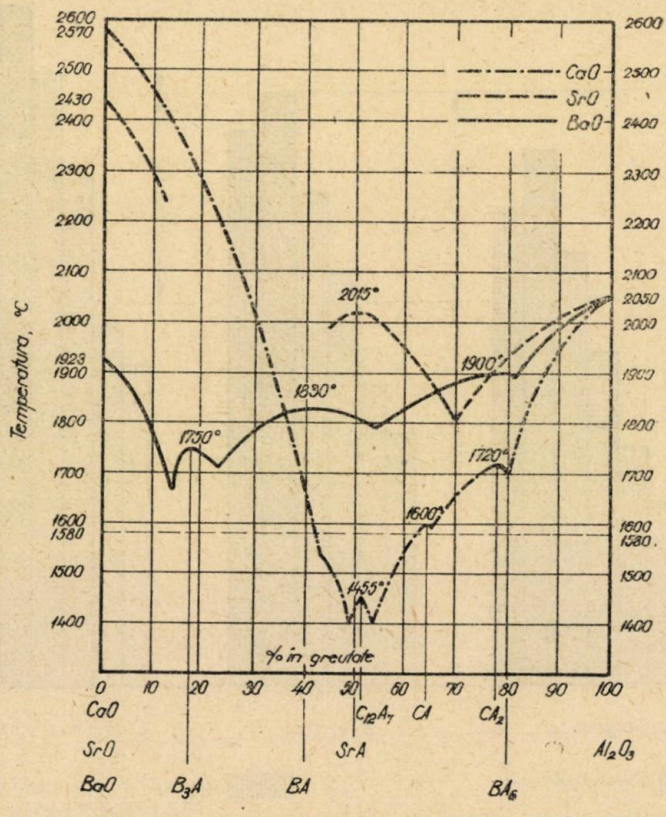


Fig. 2.— Diagrama comparativă a sistemelor binare : $CaO-Al_2O_3$, $SrO-Al_2O_3$ și $BaO-Al_2O_3$.

grama sistemului binar *calce-alumină* după Rankin și Wright [18], modificată de autori mai noi, diagrama sistemului *oxid de stronțiu-alumină* după Wartenberg și Reusch [19] și diagrama sistemului *oxid de bariu-alumină* după Toropov și Galahov [20].

Din figura 2 se vede că aluminatul monostronțic SrA și aluminatul monobaric BA, au puncte de fuziune, în consecință și refractarități, mult mai înalte decît aluminatul monocalcic CA, respectiv dialuminatul de calciu CA_2. Rezultă deci că, lipsite de oxid de fier și în general de fondanți, cimenturile aluminoase de stronțiu și bariu au refractarități mărite față de cimenturile aluminoase de calciu.

SISTEMUL TERNAR CALCE-ALUMINĂ-SILICE

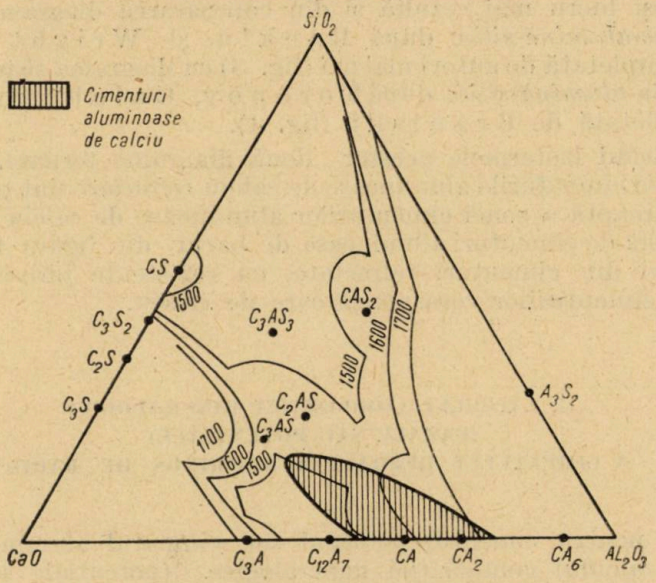


Fig. 3. — Poziția cimenturilor aluminoase de calciu în diagrama sistemului ternar calce-alumină-silice după Rankin și Wright, modificată de autori mai noi.

SISTEMUL TERNAR OXID DE BARIU-ALUMINĂ-SILICE

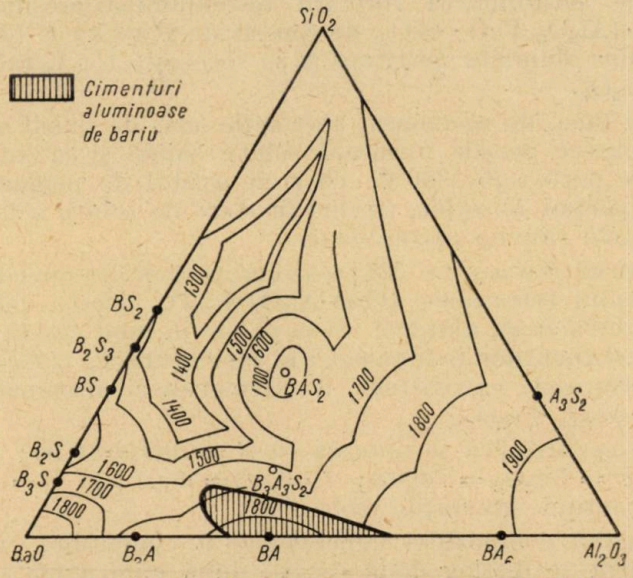


Fig. 4. — Poziția cimenturilor refractare aluminoase de bariu în diagrama sistemului ternar oxid de bariu-alumină-silice după Toropov-Galahov și Bondar-Braniski.

Același lucru mai rezultă și din compararea diagramei sistemului ternar *calce-alumină-silice* după Rankin și Wright [21], modificată și completată de autori mai noi (fig. 3) cu diagrama sistemului ternar *oxid de bariu-alumină-silice* după Toropov, Galahov și Bondar [22], completată de Braniski (fig. 4).

Urmărind izotermele acestor două diagrame ternare, se constată că în timp ce cimenturile aluminoase de calciu *refractare* sînt plasate numai în partea dreaptă a zonei cimenturilor aluminoase de calciu din figura 3, întreaga zonă de cimenturi aluminoase de bariu din figura 4 este constituită numai din cimenturi refractare, cu rezistențe piroscopice mult superioare cimenturilor corespunzătoare de calciu.

4. CALCULUL COMPOZIȚIEI MINERALOGICE (FAZALE SAU POTENȚIALE) A CIMENTULUI REFRACTAR ALUMINOS DE BARIU

Ca și pentru cimentul portland sau cimentul aluminos de calciu (obișnuit), calculul compoziției mineralogice (potențiale sau fazale) a cimentului refractar aluminos de bariu se face cu ajutorul datelor analizei chimice.

Cimentul refractar aluminos de bariu conținînd după ardere normală în atmosferă oxidantă foarte puțin Fe_2O_3 și FeO aproape deloc, se face abstracție de posibilitatea formării tetraaluminatferosilicatului hexacalcic $6CaO \cdot 4Al_2O_3 \cdot FeO \cdot \cdot SiO_2$, descoperit de Parker [23] în clincherele cimentului aluminos feruginos și se socotește tot fierul ca fiind sub formă de Fe_2O_3.

Se mai face, de asemenea, abstracție atît de oxizii alcalini (Na_2O și K_2O), deoarece aceștia formează soluții solide și se volatilizează în cea mai mare parte sub 1350°C, cît și de oxidul de magneziu, deoarece acesta este parțial absorbit, trecînd în stare de soluții solide, iar în cea mai mare parte rămîne necombinat.

Cu toate că Swayze [24] și alți cercetători au dovedit inexistența aluminatferitului tetracalcic $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, acesta nefiind un compus chimic, întrucît cu ajutorul lui se deduc în mod curent formulele de calcul al constituenților mineralogici ai cimenturilor, considerăm aluminatferitul tetracalcic ca existent, de asemenea și aluminatferitul tetrabaric $4BaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.

În cele ce urmează se notează cu $S = SiO_2 = 60,06$; $A = Al_2O_3 = 101,92$; $F = Fe_2O_3 = 159,68$; $C = CaO = 56,07$; și $B = BaO = 153,26$; cifrele reprezentînd greutățile moleculare.

La calculul compoziției mineralogice a cimentului refractar aluminos de bariu se disting două cazuri, după cum avem în compoziția chimică a cimentului pentru un mol Fe_2O_3: 1) *mai mult* de 4 moli CaO sau 2) *mai puțin* de 4 moli CaO.

Exemplul 1

Calculul compoziției mineralogice a cimentului refractar aluminos de bariu I din tabela 1

Compoziția chimică în % :	0,68 SiO_2	39,61 Al_2O_3	0,24 Fe_2O_3	0,37 CaO	58,73 BaO	Rezultă	Compoziția mineralogică în % :
0,24 Fe_2O_3 leagă		0,15 Al_2O_3	—	și 0,34 CaO		,,	0,73 C_4AF
Rest 0,03 CaO leagă	0,02 SiO_2	39,46 Al_2O_3 și 0,03 Al_2O_3	—	0,03 CaO —		,,	0,08 C_2AS
Rest 0,66 SiO_2 leagă	0,66 SiO_2 —	39,43 Al_2O_3	—	—	3,37 BaO	,,	4,03 B_2S
Rest 55,36 BaO leagă	—	36,80 Al_2O_3	—	—	55,36 BaO —	92,16 BA	
Rest 2,63 Al_2O_3 leagă	—	2,63 Al_2O_3 —	—	—	— —	1,31 BA	3,94 BA_6
Rest	—	—	—	—	—	90,85 BA	90,85 BA

Exemplul 2

Calculul compoziției mineralogice a cimentului refractar aluminos de bariu II din tabela 1

Compoziția chimică în % :	5,99 SiO_2	29,60 Al_2O_3	0,31 Fe_2O_3	0,20 CaO	63,53 BaO	Rezultă	Compoziția mineralogică în % :
0,20 CaO leagă		0,09 Al_2O_3	și 0,14 Fe_2O_3	—		,,	0,43 C_4AF
Rest 0,17 Fe_2O_3 leagă		29,51 Al_2O_3 0,11 Al_2O_3	0,17 Fe_2O_3 —	—	și 0,65 BaO	,,	0,93 B_4AF
Rest 5,99 SiO_2 leagă	—	29,40 Al_2O_3	—	—	62,88 BaO 30,59 BaO	,,	36,58 B_2S
Rest 32,29 BaO leagă	—	21,46 Al_2O_3	—	—	32,29 BaO —	53,75 BA	
Rest 7,94 Al_2O_3 leagă	—	7,94 Al_2O_3 —	—	—	—	4,00 BA	11,94 BA_6
Rest	—	—	—	—	—	49,75 BA	49,75 BA

În primul caz se calculează tot Fe_2O_3 ca aluminatferit tetracalcic C_4AF, iar restul de CaO ca gehlenit C_2AS, pînă la consumarea totală a silicei SiO_2.

Excesul de CaO se socoteşte ca aluminat monocalcic CA, iar BaO ca aluminat monobaric BA, plus hexaaluminat de bariu BA_6 (în cazul unui exces de Al_2O_3) sau aluminat tribaric B_3A (în cazul unui exces de BaO).

Dacă CaO nu ajunge pentru completa legare a silicei SiO_2 ca gehlenit C_2AS (exemplul 1), atunci se calculează restul de SiO_2 ca silicat dibaric B_2S şi BA plus hexaaluminat de bariu BA_6 sau aluminat tribaric B_3A, după cum avem un exces de Al_2O_3 sau de BaO.

În cazul al doilea se calculează (conform exemplului 2) mai întîi tot CaO ca aluminatferit tetracalcic C_4AF, apoi restul de Fe_2O_3 ca aluminatferit tetrabaric B_4AF. Silicea SiO_2 se socoteşte ca silicat dibaric B_2S, iar BaO rămas ca aluminat monobaric BA plus hexaaluminat de bariu BA_6 sau aluminat tribaric B_3A, după caz.

5. INFLUENŢA CONŢINUTULUI DE CIMENT ASUPRA REZISTENŢELOR LA COMPRESIUNE ALE BETOANELOR REFRACTARE

Cu ajutorul betoanelor refractare argiloase, bauxitice, magnezitice, cromomagnezitice şi corindonice cu ciment refractar aluminos de bariu I, nearse şi arse la 1 000, respectiv 1 400°C, s-a cercetat, 7 zile după întărire, efectul variaţiei conţinutului de ciment asupra rezistenţelor la compresiune la rece.

Creşterea rezistenţelor cu conţinutul de ciment al betoanelor refractare nearse sînt arătate grafic în figura 5, iar a betoanelor arse la 1 000 respectiv 1 400°C în figurile 6 şi 7.

Din figura 5 rezultă că rezistenţele la compresiune ale betoanelor refractare nearse depind într-o anumită măsură de rezistenţele la compresiune ale agregatelor refractare (vezi tabela 3) şi că ele cresc cu conţinutul de ciment.

Influenţa variaţiei conţinutului de ciment asupra rezistenţei la compresiune la rece a betoanelor refractare argiloase, bauxitice, magnezitice, cromomagnezitice şi corindonice cu ciment refractar aluminos de bariu I la aşa-numitul *punct critic* (temperatura de ardere cu cea mai redusă rezistenţă mecanică a betonului) este arătată în figura 6.

În comparaţie cu figura 5, aici curbele sînt mai culcate. La *punctul critic* efectul conţinutului de ciment asupra creşterii rezistenţelor la compresiune la rece a betoanelor este deci mai redus.

Din figura 7 rezultă variaţia rezistenţelor la compresiune la rece a aceloraşi betoane refractare cu creşterea conţinutului de ciment refractar

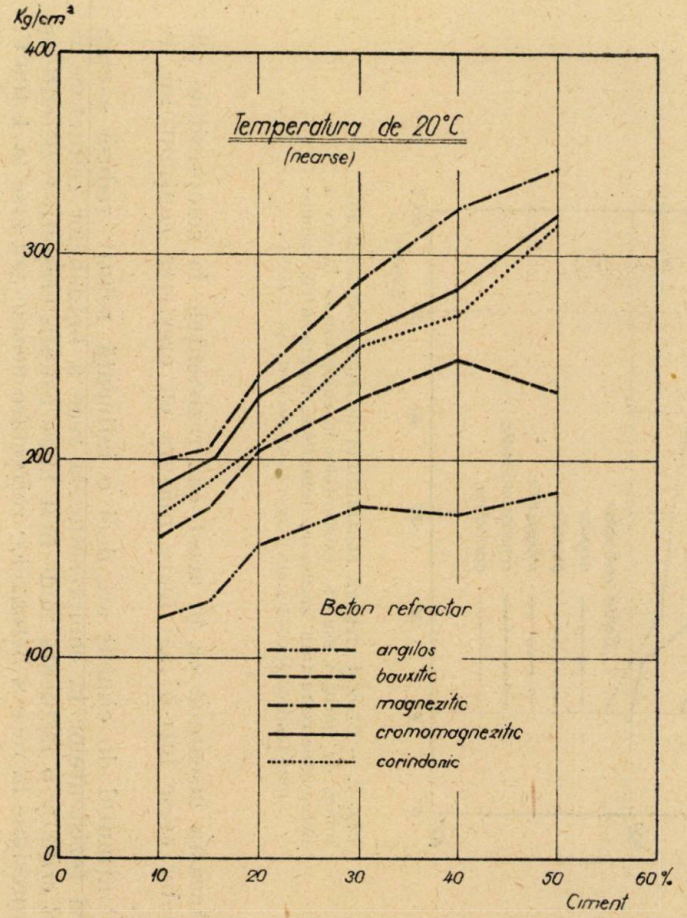


Fig. 5. — Efectul creşterii conţinutului de ciment refractar aluminos de bariu I asupra rezistenţelor la compresiune a betoanelor refractare argiloase, bauxitice, magnezitice, cromomagnezitice şi corindonice nearse, 7 zile după întărire.

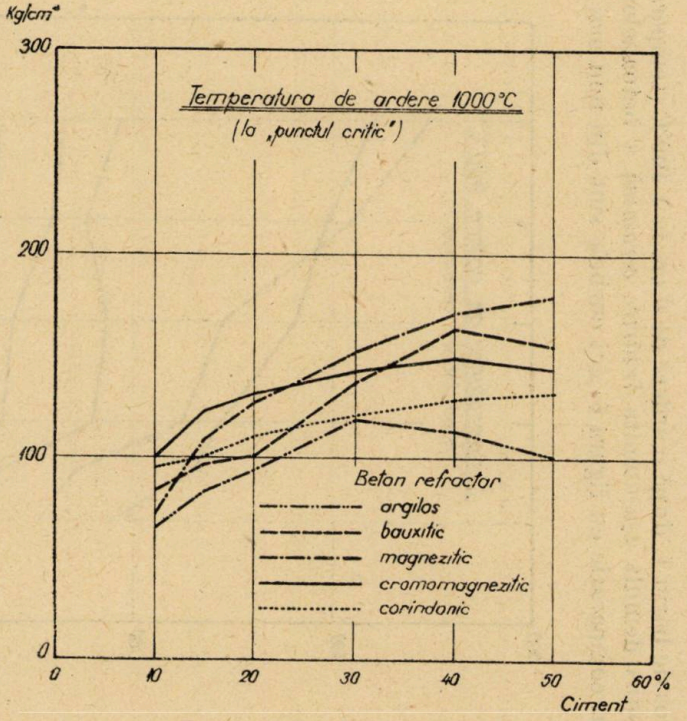


Fig. 6. — Efectul creşterii conţinutului de ciment refractar aluminos de bariu I asupra rezistenţelor la compresiune la rece a betoanelor refractare argiloase, bauxitice, magnezitice, cromomagnezitice şi corindonice arse timp de 6 ore la 1 000°C.

aluminos de bariu I, după o ardere de 6 ore la 1 400°C (temperatură la care s-a produs demult aşa-numita *întărire ceramică* a betoanelor).

În comparaţie cu figura 6, aci curbele sînt din nou mai ridicate.

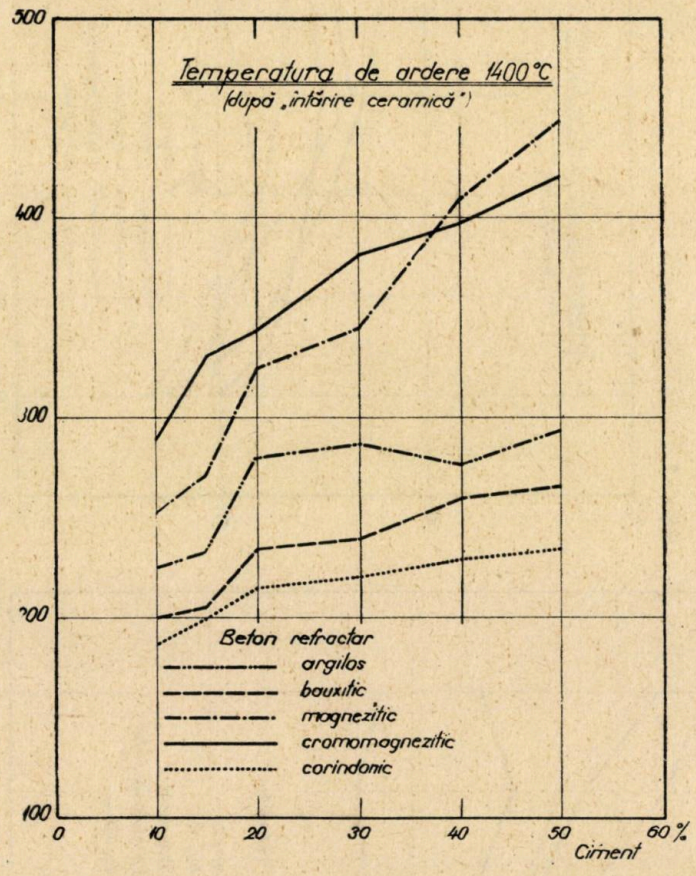


Fig. 7. — Efectul creşterii conţinutului de ciment refractar aluminos de bariu I asupra rezistenţelor la compresiune la rece a betoanelor refractare argiloase, bauxitice, magnezitice, cromomagnezitice şi corindonice arse timp de 6 ore la 1 400°C.

Aceasta înseamnă că în acest caz rezistenţele la compresiune ale betoanelor cresc într-o mai mare măsură cu creşterea conţinutului de ciment.

Conţinutul de ciment are deci o influenţă relativ redusă asupra creşterii rezistenţelor la compresiune la rece a betoanelor refractare la *punctul critic* şi o influenţă mult mai mare asupra creşterii rezistenţelor la compresiune la rece a betoanelor refractare nearse sau arse la 1 400°C.

6. COMPARAȚIA EFECTULUI CREȘTERII CONȚINUTULUI DE CIMENT ASUPRA REZISTENȚELOR PIROSCOPICE ALE BETOANELOR REFRACTARE CU CIMENT REFRACTAR ALUMINOS DE BARIU ȘI A CELOR CU CIMENT ALUMINOS DE CALCIU PE BAZĂ DE DIALUMINAT DE CALCIU

Superioritatea cimenturilor refractare aluminoase de bariu față de renumitele cimenturi refractare aluminoase pe bază de dialuminat de

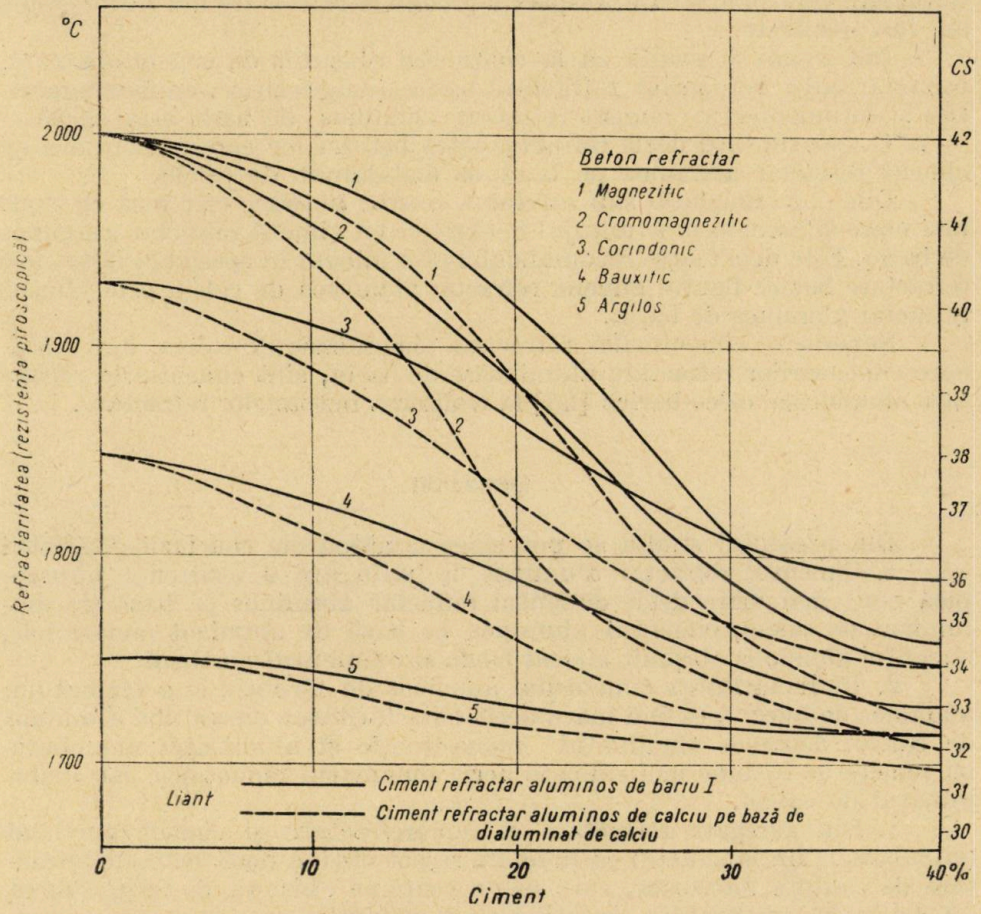


Fig. 8. — Comparația refractarității betoanelor magnezitice, cromomagnezitice, corindonice, bauxitice și argiloase cu 20% ciment refractar aluminos de bariu I și ciment refractar aluminos pe bază de dialuminat de calciu, ca liant, în raport cu creșterea conținutului de ciment.

calciu (Lafarge „Secar 250"), folosite astăzi pe scară industrială în special în Franța și Anglia, rezultă din figura 8.

Betoanele refractare magnezitice, cromomagnezitice, corindonice, bauxitice și argiloase cercetate aici au fost preparate în condiții identice : aceeași compoziție granulometrică a agregatelor refractare (50% agregate

mari, 10% agregate mijlocii și 40% agregate fine, sub 0,2 mm ∅), aceeași consistență plastică la prelucrare și același grad de îndesare la fasonare.

Porozitatea betoanelor refractare crește o dată cu variația conținutului de ciment (de la 10 la 40%) cu 15—25% față de porozitatea agregatelor folosite. De aici rezultă, ceea ce s-a dovedit și experimental în absolut toate cazurile, că betoanele refractare au o conductibilitate termică mai redusă și o rezistență la șocuri termice mai mare decît agregatele refractare corespunzătoare, respectiv produsele refractare din care acestea au fost realizate.

Din figura 8 rezultă că la conținutul obișnuit de ciment de 20%, refractaritatea betoanelor refractare bazice (magnezitice, cromomagnezitice și corindonice) cu ciment refractar aluminos de bariu este cu 35 — — 70°C mai ridicată decît refractaritatea betoanelor corespunzătoare cu ciment refractar aluminos pe bază de dialuminat de calciu.

Diferența înmuierii sub sarcină a acestor betoane este însă cu mult mai mare și aceasta în avantajul betoanelor cu ciment refractar aluminos de bariu. Este deci foarte recomandabil de a înlocui în special la betoanele refractare bazice liantul ciment refractar aluminos de calciu prin ciment refractar aluminos de bariu.

Superioare cimenturilor refractare aluminoase de calciu, dar inferioare cimenturilor refractare aluminoase de bariu, sînt cimenturile refractare aluminoase calco-barice [25] la realizarea betoanelor refractare.

7. CONCLUZII

Din prezentul studiu se pot trage următoarele concluzii generale :

1. Cimentul refractar aluminos de bariu are o rezistență piroscopică mult mai mare decît cimentul refractar aluminos pe bază de dialuminat de calciu, cimentul aluminos pe bază de aluminat monocalcic, cimentul aluminos obișnuit *ciment fondu* sau cimentul portland.

2. Refractaritatea cimentului aluminos de stronțiu și a cimentului aluminos de bariu este mai mare decît refractaritatea cimentului aluminos de calciu, deoarece aluminatul monostronțic și aluminatul monobaric au puncte de fuziune mai ridicate decît aluminatul monocalcic sau dialuminatul de calciu.

3. Din agregate refractare și suprarefractare și ciment portland (cu adaosuri fin măcinate) ca liant nu se pot obține decît betoane refractare de calitate inferioară, care la un conținut obișnuit de 20% ciment nu depășesc temperatura de utilizare de 1520°C.

4. Pentru realizarea betoanelor refractare și suprarefractare nu sînt adecvate cimenturile *silicatice*, ci numai cimenturile *aluminoase*, ca de exemplu cimenturile refractare aluminoase de bariu sau calciu. La temperaturi înalte acestea pierd apa de legătură ușor și uniform fără să distrugă structura betonului în timpul deshidratării.

5. Cimenturile aluminoase obișnuite, feruginoase (ciments fondus) dau cu agregate refractare și suprarefractare betoane *nerefractare* de bună calitate, cu temperaturi de utilizare sub 1 580°C.

6. Cimenturile aluminoase de calciu albe pe bază de aluminat monocalcic dau numai cu agregate suprarefractare adecvate betoane *refractare* de bună calitate.

7. Cimenturile refractare aluminoase de calciu pe bază de dialuminat de calciu și cimenturile refractare aluminoase de bariu dau cu toate agregatele refractare bazice sau neutre betoane *refractare* de bună calitate.

8. Betoane *suprarefractare* se pot obține numai din agregate suprarefractare bazice sau neutre și ciment refractar aluminos de bariu sau ciment refractar aluminos de calciu pe bază de dialuminat de calciu (cu peste 70% Al_2O_3 și sub 1% $Fe_2O_3+SiO_2+MgO+$alcalii). Dintre aceste betoane suprarefractare acelea cu ciment refractar aluminos de bariu ca liant sînt însă cele mai valoroase.

9. Refractaritatea betoanelor scade și rezistența lor la compresiune la rece crește o dată cu creșterea conținutului de ciment. După arderea betoanelor la 1 400°C, rezistențele la compresiune la rece cresc față de rezistențele betoanelor nearse determinate 7 zile după întărire.

10. Folosind cimenturi refractare aluminoase de bariu ca liant și agregate refractare bazice sau neutre, se pot obține betoane suprarefractare și refractare cu mult superioare betoanelor corespunzătoare realizate cu ajutorul cimenturilor refractare aluminoase de calciu, cimenturilor aluminoase de calciu albe, cimenturilor aluminoase obișnuite, feruginoase (ciments fondus) sau a cimenturilor portland.

Primită la redacție la data de 20 noiembrie 1960

К ИЗУЧЕНИЮ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ

РЕЗЮМЕ

После короткого введения к вопросу огнеупорных бетонов автор рассматривает: влияние различных цементов на огнеупорность бетонов, причины повышенной огнеупорности глиноземисто-стронциевых и бариевых цементов по сравнению с огнеупорностью глиноземисто-кальциевых цементов, метод расчета минералогического состава огнеупорных глиноземисто-бариевых цементов, влияние содержания цемента на сопротивление холодному сжатию огнеупорных бетонов в необожженом и обожженом состояниях в течение 6 часов при температуре 1000° и, соответственно, 1400° С и сравнение эффекта повышения содержания цемента на огнеупорность бетонов, затворенных на огнеупорном глиноземисто-бариевом цементе, и огнеупорность бетонов, затворенных на глиноземисто-кальциевом цементе на основе диалюмината кальция.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Влияние различных цементов на огнеупорность глиноземистых, бокситных и хромомагнезитных бетонов.

Рис. 2. — Сравнительная диаграмма бинарных систем:

$$CaO-Al_2O_3,\quad SrO-Al_2O_3,\quad BaO-Al_2O_3.$$

Рис. 3. — Положение глиноземисто-кальциевых цементов на диаграмме тройной системы известняк-глинозем-динас по Ранкину и Райту измененной согласно данным новых авторов.

Рис. 4. — Положение огнеупорных глиноземисто-бариевых цементов на диаграмме тройной системы окись бария — глинозем — динас по Торопову-Галахову и Бондарь — Браниски.

Рис. 5. — Результаты повышения содержания огнеупорного глиноземисто-бариевого цемента на сопротивление сжатию огнеупорных глиноземистых, бокситных, магнезитных, хроммагнезитных и кориндоновых необожженных бетонов по истечении 7 дней после затвердения.

Рис. 6. — Результаты повышения содержания огнеупорного глиноземисто-бариевого цемента на сопротивление холодному сжатию огнеупорных глиноземистых, бокситных, магнезитных, хроммагнезитных и кориндоновых бетонов, обожженных в течение 6 часов при 1000° С.

Рис. 7. — Результаты повышения содержания глиноземистого огнеупорного цемента на сопротивление холодному сжатию огнеупорных глиноземистых, бокситных, магнезитных, хроммагнезитных и кориндоновых бетонов, обожженных в течение 6 часов при 1400° С.

Рис. 8. — Сравнение огнеупорности магнезитных, хроммагнезитных, кориндоновых, бокситных и глиноземистых бетонов с 20 % огнеупорного глиноземисто-бариевого цемента и огнеупорного глиноземистого цемента на основе диалюмината кальция как вяжущего, в зависимости от возрастания содержания цемента.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES BÉTONS RÉFRACTAIRES

RÉSUMÉ

Après une courte introduction sur les bétons réfractaires, l'auteur examine : l'influence des différents ciments sur la réfractairité des bétons ; la cause de l'augmentation de la réfractairité des ciments alumineux de strontium et de baryum par rapport à la réfractairité des ciments alumineux de calcium ; la méthode de calcul de la composition minéralogique (phasale ou potentielle) des ciments réfractaires alumineux de baryum ; l'influence de la teneur en ciment sur la résistance à la compression à froid des bétons réfractaires non cuits et cuits pendant 6 heures à 1 000 respectivement 1 400°C ; et la comparaison de l'effet exercé par l'augmentation de la teneur en ciment sur la résistance pyroscopique des bétons réfractaires à ciment réfractaire alumineux de baryum et la résistance pyroscopique des bétons réfractaires à ciment alumineux de calcium à base de dialuminate de calcium.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Influence de différents ciments sur la réfractairité des bétons argileux, de bauxite et de chrome-magnésie.

Fig. 2. — Diagramme comparatif des systèmes binaires : $CaO-Al_2O_3$, $SrO-Al_2O_3$ et $BaO-Al_2O_3$.

Fig. 3. — Emplacement des ciments alumineux de calcium dans le diagramme du système ternaire chaux-alumine-silice, d'après Rankin et Wright, modifié par des auteurs plus récents.

Fig. 4. — Emplacement des ciments réfractaires alumineux de baryum dans le diagramme du système ternaire oxyde de baryum-alumine-silice, d'après Toropov-Galakhov et Bondar — Braniski.

Fig. 5. — Effet de l'augmentation de la teneur en ciment réfractaire alumineux de baryum I sur la résistance à la compression des bétons réfractaires argileux, de bauxite, magnésie, chrome-magnésie et corindon, non cuits, 7 jours après durcissement.

Fig. 6.— Effet de l'augmentation de la teneur en ciment réfractaire alumineux de baryum I sur la résistance à la compression à froid des bétons réfractaires argileux, de bauxite, magnésie, chrome-magnésie et corindon, cuits 6 heures à 1 000°C.

Fig. 7. — Effet de l'augmentation de la teneur en ciment réfractaire alumineux de baryum I sur la résistance à la compression à froid des bétons refractaires argileux, de bauxite, magnésie, chrome-magnésie et corindon, cuits 6 heures à 1 400°C.

Fig. 8. — Comparaison de la réfractairité des bétons de magnésie, chrome-magnésie, corindon, bauxite et argileux à 20% de ciment réfractaire alumineux de baryum I et de ciment réfractaire alumineux à base de dialuminate de calcium, comme liant, par rapport à l'augmentation de la teneur en ciment.

BIBLIOGRAFIE

1. K. D. NEKRASOV, *Beton rezistent la foc*. Jaroupornii beton, Promstroïizdat, 1957.
2. Al. BRANISKI, Société Roumaine de Chimie, Bulletin de Chimie Pure et Appliquée, **37**, *1—6*, 239—244 (1934); Tonindustrie-Zeitung, **59**, 143 (1935).
3. Al. BRANISKI, Studii și cercetări de metalurgie, **IV**, *3*, 413—439 (1959); Revue Roumaine de Métallurgie **V**, 1, 165—185 (1960).
4. N. DEICĂ , Metalurgia și construcția de mașini, A.S.I.T., **2**, 48—57 (1956).
5. H. I. COSS, N. J. CENT, Ceramic Age, 212 (1932).
6. W. GRAF CZERNIN, Tonindustrie-Zeitung, **58**, 973 (1934); Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, **15**, 463 (1934).
7. A. V. HUSSEY, Chem. and Ind., **56**, 53 (1937).
8. M. LEPINGLE, Verre et Silicates, **8**, 403 (1939).
9. A. MÖSER, Tonindustrie-Zeitung, **63**, 762 (1939).
10. R. T. GILES, The Bulletin of the American Ceramic Society, **18**, 326—332 (1939).
11. A. E. WILLIAMS, Iron and Coal Trades Revue, **165**, 4403, 481 (1952).
12. T. D. ROBSON, Coke and Gas, **14**, 241 (1952).
13. J. F. WYGANT, W. L. BULKLEY, The Bulletin of the American Ceramic Society, **33**, 233 (1954).
14. H. LEHMANN, H. MITUSCH, *Feuerfester Beton aus Tonerde-Schmelzzement*. Schriftenreihe Steine und Erden, **3**, Hermann Hübener Verlag, Goslar, 1959, 51—52.
15. Al. BRANISKI, Revue de Chimie, **II**, *1*, 138—140 (1957); Zement-Kalk-Gips **10**, 176—184, (1957); Revue de Matériaux, 511, 108—118 (1958); Cement and Lime Manufacture, **I**, 16—17 (1958).
16. T. D. ROBSON, The Refractories Journal, **5**, 203—207 (1954).
17. Al. BRANISKI, Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, Session 8, Supplemetary Paper 5, 1960.

18. G. A. RANKIN, F. E. WRIGHT, American Journal of Science, **39**, 1 (1915).
19. H. WARTENBERG, H. J. REUSCH, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **207**, 4—18 (1932).
20. N. A. TOROPOV, F. J. GALAHOV, Dokladî Akademii Nauk S.S.S.R., **82**, *1*, 69 (1952).
21. G. A. RANKIN, F. E. WRIGHT, American Journal of Science, **39**, 52 (1915).
22. N. A. TOROPOV, F. J. GALANOV, I. A. BONDAR, Isvestiia Akademii Nauk S.S.S.R. Otdeleniie Himiceschih Nauk, Moscova, **5**, 753—64 (1954); Silikattechnik Berlin, **11**, 459—461 (1955).
23. T. W. PARKER, Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London, 1952, 485.
24. M. A. SWAYZE, American Journal of Science, **244**, 1 şi 65 (1946).
25. Al. BRANISKI, T. IONESCU, Revista de Chimie, A.S.I.T., **9**, 507—509 (1959); Zement-Kalk-Gips, **13**, *3*, 109—111, (1960).

ASPECTE PRIVIND INFLUENȚA STRUCTURII CRISTALINE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR SPECIFICE ALE MATERIALELOR DURE MINERALO-CERAMICE

DE

E. LĂBUȘCĂ, N. LĂBUȘCĂ și I. TEODORESCU

I. CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA TEMEI

Dezvoltarea tehnicii moderne este condiționată, direct și în mare măsură de posibilitatea de a realiza o serie de materiale speciale, cu proprietăți superioare materialelor utilizate pînă în prezent. În construcția utilajelor și aparatelor moderne care realizează performanțe deosebite, se folosesc astăzi nu numai materiale cu proprietăți mecanice, termice, electrice și magnetice îmbunătățite față de ale materialelor clasice — dar în special se folosesc și materiale speciale, noi, care îmbină, într-un singur material, caracteristicile care pînă la o anumită dată erau specifice pentru două sau mai multe categorii de materiale diferite.

O categorie de asemenea materiale noi, cu proprietăți complexe, care se studiază recent pe plan mondial — datorită posibilităților multiple de utilizare pe care le prezintă — sînt materialele dure mineralo-ceramice pe bază de Al_2O_3 [1] , [2], [3], [4]. Într-o lucrare anterioară [5] am expus o serie de prime rezultate obținute în domeniul studiului materialelor sinterizate dure tip ENC, realizate la noi în țară, în scopul utilizării lor la prelucrarea metalelor prin așchiere.

Materialele dure tip ENC, care fac parte din categoria materialelor mineralo-ceramice sînt caracterizate prin faptul că îmbină proprietăți specifice aliajelor dure metalice, și anume : duritate mare și rezistențe mecanice mari, cu proprietăți specifice materialelor ceramice și refractare : rezistențe termice mari, rezistență la abraziune și la acțiunea agenților chimici. Duritatea acestor materiale poate depăși chiar duritatea aliajelor dure metalice pe bază de carburi, apropiindu-se de duritatea diamantului. Unul din aspectele care ilustrează valoarea și posibilitățile de utilizare a materialelor dure mineralo-ceramice constă în faptul că —

datorită îmbinării complexului de proprietăți de mai sus — ele își păstrează rezistențele mecanice și duritatea pînă la temperaturi înalte (1 200 — — 1 400°C) — în timp ce aliajele dure metalice pierd aceste proprietăți la temperaturi mult mai scăzute (700—800°C).

Cercetările noastre asupra materialelor dure ENC s-au continuat în scopul extinderii domeniului de utilizare și al asigurării reproductibilității rezultatelor. De asemenea, în urma cercetărilor efectuate s-a realizat și o îmbunătățire sensibilă a calității materialelor, după cum reiese din tabela 1, în care redăm valorile maxime obținute în ultimul timp pentru proprietățile specifice.

Tabela 1

Valorile caracteristicilor specifice ale materialelor dure mineralo-ceramice tip ENC în perioada 1957 și în 1960

Proprietatea / anul	R_i	R_c	Duritatea	Densitatea
	kg/mm²	kg/mm²	HR_A	g/cm³
1957	39—41	160—170	89—90,5	3,60—3,70
1960	44—48	190—230	91—92	3,76—3,81

S-a arătat anterior [5] că materialele mineralo-ceramice ENC se elaborează prin tehnologia specifică metalurgiei pulberilor — respectiv prin omogenizarea, aglomerarea și sinterizarea pulberilor — obținîndu-se la temperaturi în jurul a 1 600°C, materiale sinterizate compacte, cu peste 90% Al_2O_3.

În scopul continuării îmbunătățirii calității materialelor, s-a studiat influența parametrilor tehnologici asupra proprietăților fizico-mecanice specifice. Făcînd abstracție de compoziția chimică, parametrii tehnologici principali care influențează esențial calitatea materialelor mineralo-ceramice sînt : granulația, gradul de aglomerare, temperatura, durata și atmosfera de sinterizare.

Urmărind influența fiecărui factor în parte, s-a constatat că în general fenomenele care au loc în timpul elaborării materialelor sînt interdependente și nu se poate delimita net influența unui singur factor tehnologic. Astfel, de exemplu, granulația pulberilor inițiale are o influență mare asupra calității, însă această influență poate fi — și este, în general, în cazul lucrărilor de față—acoperită de influența gradului de aglomerare și de sinterizare. De asemenea, influența temperaturii și duratei de sinterizare depind de condițiile în care a fost prelucrat materialul înainte de sinterizare (grad de aglomerare etc.).

În această situație, pentru a elimina aspectele incerte care rezultă din interdependența influențelor factorilor tehnologici — s-a ales structura cristalină a materialelor dure sinterizate, ca parametru care să ilus-

treze variația proprietăților specifice. S-a căutat astfel să se condiționeze, prin tehnologie, variații sensibile în structura materialului, pentru ca din aceasta să se poată trage concluzii asupra modului de variație al caracteristicilor fizico-mecanice.

1. RELAȚII ÎNTRE VARIAȚIA STRUCTURII MATERIALELOR MINERALO-CERAMICE ȘI VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR LOR SPECIFICE

În cele ce urmează vom expune rezultatele obținute pentru o serie de materiale dure tip ENC, elaborate prin aceeași metodă de lucru, în care s-au variat numai condițiile tratamentului termic de sinterizare, în ceea ce privește durata și temperatura maximă. Prin această variație a condițiilor de sinterizare s-a reușit să se obțină materiale pentru care s-a pus în evidență, la microscopul electronic, o variație interesantă a structurii cristaline.

S-a studiat o serie de 6 materiale, notate de la S_1 la S_6, care corespund de fapt unei evoluții a gradului de sinterizare, în funcție de creșterea temperaturii și a duratei tratamentului de sinterizare. Menționăm că s-a lucrat în domeniul de temperaturi de la 1 450 — 1 650°C, cu durate de menținere la temperatura maximă între 2 pînă la 10 ore.

Cercetările noastre ne-au arătat că studiul structurii la microscopul optic nu poate pune în evidență, în cazul materialelor mineralo-ceramice, aspecte suficient de specifice și concludente care să permită interpretarea proprietăților lor, deoarece detaliile structurii cristaline sînt foarte fine, depășind limita puterii de rezoluție a microscopului optic. În afară de aceasta însăși claritatea imaginilor la microscopul optic nu este satisfăcătoare, întrucît materialele mineralo-ceramice reflectă slab lumina, — iar examinarea lor prin transmisie este dificilă, ținînd seama de greutatea confecționării secțiunilor subțiri din materiale atît de dure.

Studiul structurii cu ajutorul microscopului electronic prezintă avantajul unor puteri de mărire și de rezoluție mult mai mari și în același timp se pot examina detaliile de structură fără a necesita nici o prelucrare a suprafeței materialului de studiat.

În prima etapă s-au examinat probele la o mărire de 10 000 ori, însă numai la o mărire de 20 000 ori s-au putut sesiza aspecte de detaliu suficient de concludente, care să permită explicarea principială a modului de variație al proprietăților fizico-mecanice.

În linii mari, în baza probelor examinate, — pentru care vom da cîteva aspecte structurale reprezentative — evoluția structurii materialelor mineralo-ceramice dure tip ENC, pe bază de Al_2O_3, studiate în cadrul lucrării de față — se poate caracteriza prin următoarele faze structurale principale :

Faza I. Structură difuză, destul de fină, cu aspect fibros, formată dintr-o aglomerare a particulelor inițiale de pulberi, slab conturate — care și-au păstrat forma și mărimea și au, în general, o orientare bine distinctă, după o direcție, păstrată încă din faza de confecționare a probei (proba S_1, fig. 1 și 2).

Faza a II-a. Structură cu aspect cristalin mai pronunțat, corespunzătoare unui început de creștere granulară a particulelor inițiale, care încep să se contureze mai net, păstrîndu-și aceeași orientare după o direcție anumită, ca și în faza precedentă (proba S_2, fig. 3 și 4).

Faza a III-a. Structură caracterizată printr-o creștere granulară accentuată a particulelor inițiale, peste care se suprapune recristalizarea, observîndu-se bine începutul nucleației unor cristale noi, în interiorul granulelor inițiale. Structura masei este în general mai uniformă decît în fazele anterioare, fiind formată dintr-o rețea de bază, cu cristale mari, alungite, orientate după aceeași direcție inițială, avînd o mărime de 5—10 μ, în care se formează germeni de cristalizare de ordinul a 0,1 μ. Limitele între granulele inițiale mari sînt foarte evidente, atingînd o lățime de 0,3—0,5 μ (probele S_3, S_4, fig. 5,6,7 și 8).

Faza a IV-a. Structura cristalină s-a omogenizat aproape complet, prin dispariția granulelor mari inițiale, peste care s-a suprapus o nouă rețea de cristale fine, reorientate, de mărime relativ uniformă, de ordinul 0,5 — 1 μ, separate între ele de limite granulare foarte fine, care nu depășesc o lățime de 0,05 μ. Toată masa este încă brăzdată de o rețea formată din fostele limite de separație dintre granulele mari inițiale, care au o lățime de 0,3 — 0,5 μ (proba S_5, fig. 9 și 10).

Faza a V-a. Fază de creștere granulară avansată, în care cristalele formate în faza anterioară au crescut unele pe seama altora, ajungînd la dimensiuni de ordinul a 3—10 μ. Structura este uniformă în masă, cu un aspect net cristalin, cu cristale bine formate și net conturate, la microscop obținîndu-se chiar efecte de reliefare a cristalelor. Limitele granulelor sînt fine, nedepășind 0,1 μ (proba S_6, fig. 9 și 10).

Pentru seria de probe corespunzătoare gradelor de sinterizare $S_1 - S_6$, a căror structură a fost ilustrată mai sus, s-au determinat proprietățile caracteristice și anume : rezistența la încovoiere statică, rezistența la compresiune, duritatea și densitatea. Variația proprietăților probelor $S_1 - S_6$ este redată în figurile 13 și 14. Se constată, în funcție de alura curbelor, că există pentru fiecare proprietate în parte un domeniu optim de sinterizare. În general, valorile optime se situează în domeniul probelor $S_4 - S_6$, însă valorile maxime obținute pentru diferitele caracteristici, nu corespund toate aceluiași grad de sinterizare, respectiv aceleiași structuri.

În general, în prima fază, pentru probele $S_1 - S_4$, valorile tuturor caracteristicilor marchează o creștere, — mai mult sau mai puțin accentuată, — iar după aceea, alura variației începe să se diferențieze, de la o proprietate la alta.

Astfel, pentru rezistența la încovoiere, R_i, depășirea unei anumite temperaturi, peste o anumită limită (S_5) este defavorabilă, în timp ce rezistența la compresiune, R_c, și densitatea nu sînt încă influențate negativ de creșterea gradului de sinterizare. Variația durității în acest domeniu are un aspect particular, în sensul că peste S_4 s-au obținut în paralel, pentru aceleași probe, și valori crescînde, mai mari decît 91,5 R_A și valori mai mici, aspectul acesta menținîndu-se pentru un număr mare de probe analizate.

Fig. 1. — Structura materialului mineralo-ceramic dur tip ENC, la microscopul electronic. Grad de sinterizare S_1 ($\times$ 9 000).

Fig. 2. — Grad de sinterizare S_1 ($\times$ 18 000).

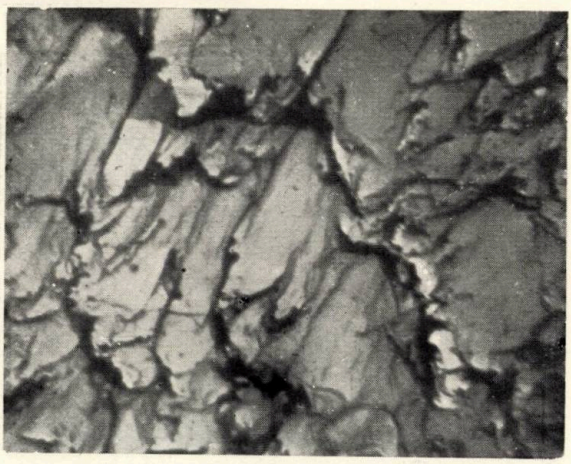


Fig. 3. — Grad de sinterizare S_2 ($\times$ 9 000).

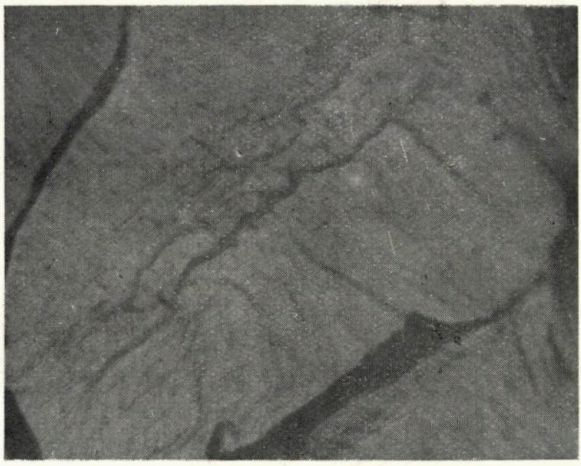


Fig. 4. — Grad de sinterizare S_2 ($\times$ 18 000).

Fig. 5. — Grad de sinterizare S_3 ($\times$ 9 000).

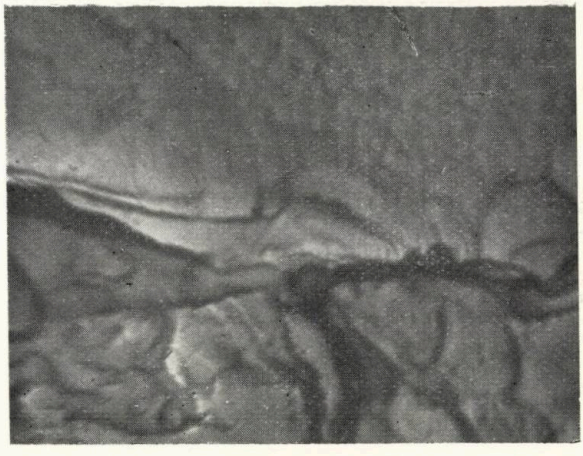


Fig. 6. — Grad de sinterizare S_3 ($\times$ 18 000).

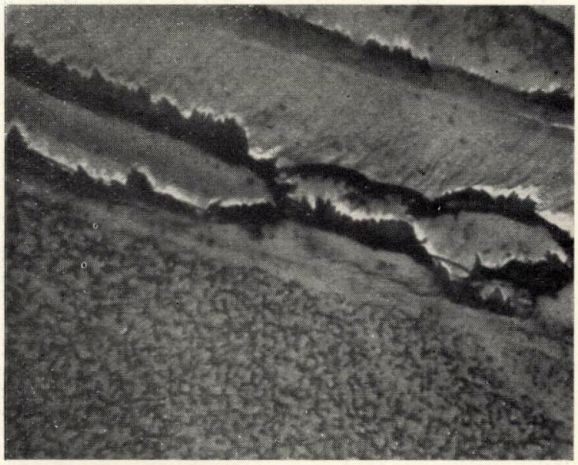


Fig. 7. — Grad de sinterizare S_4 (× 9 000).

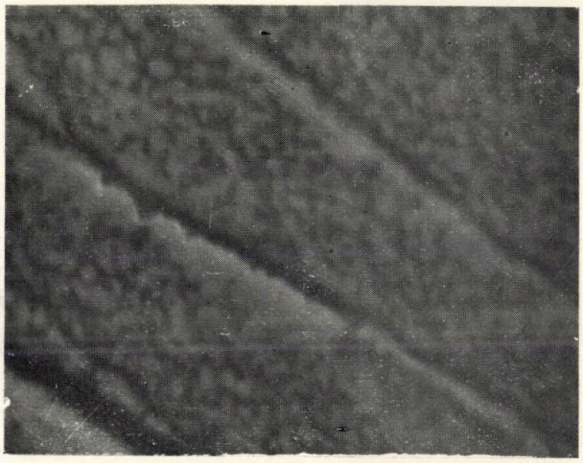


Fig. 8. — Grad de sinterizare S_4 (× 18 000).

Fig. 9. — Grad de sinterizare S_5 (× 9 000).

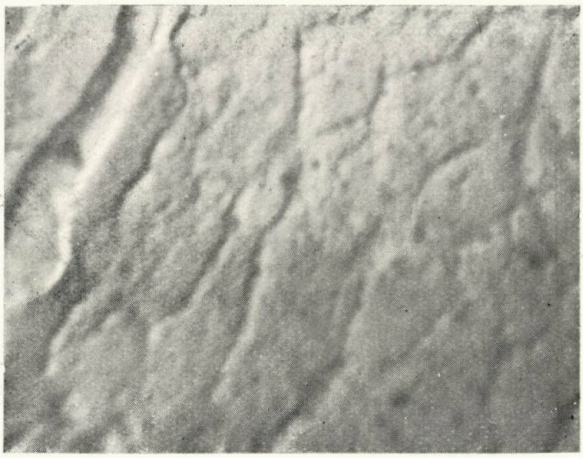


Fig. 10. — Grad de sinterizare S_5 ($\times$ 18 000).

Fig. 11. — Grad de sinterizare S_6 ($\times$ 9 000).

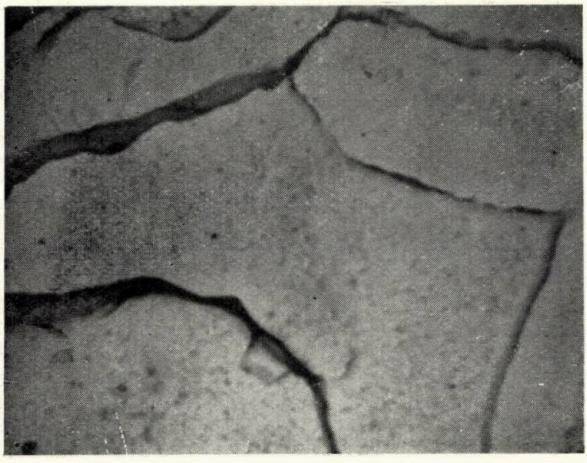


Fig. 12. — Grad de sinterizare S_6 ($\times$ 18 000).

Referindu-ne la aspectele structurale corespunzătoare probelor respective, diminuarea rezistenței la încovoiere își găsește o explicație prin aceea că probabil într-o structură mai fină (fig. 9 și 10), corespunzătoare sinterizării S_5, legătura între cristale este mai puternică decît în cazul structurii cu cristale mari (fig. 11 și 12), în care probabil suprafața de rupere

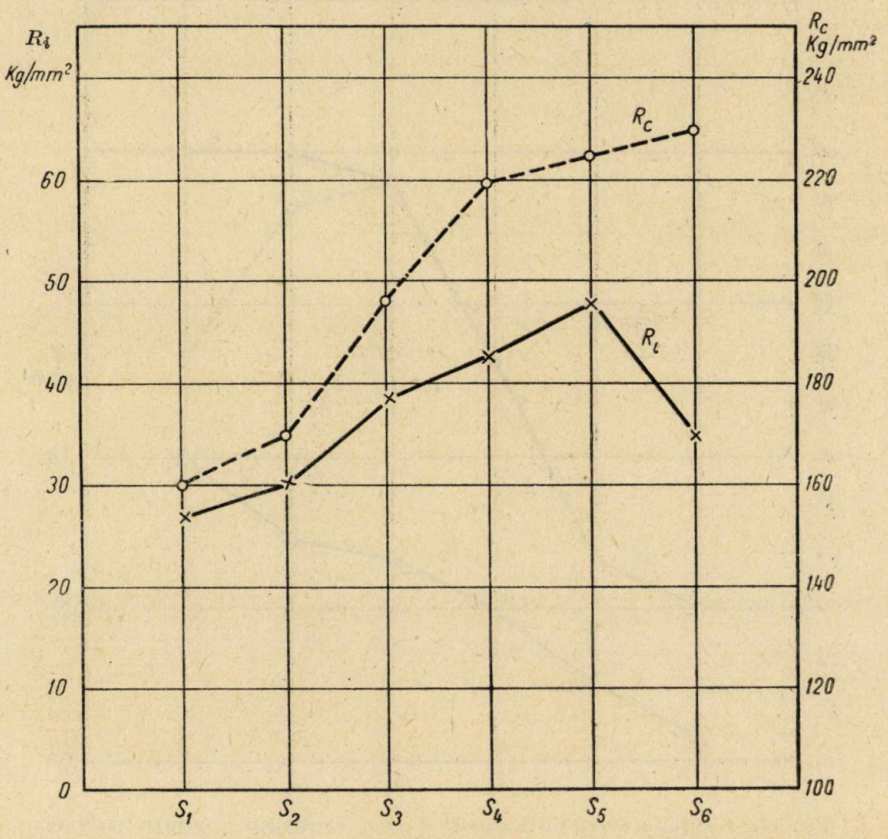


Fig. 13. — Variația valorilor rezistențelor mecanice R_i și R_c pentru seria de materiale $S_1 - S_6$.

urmează în mare parte limita dintre cristalele mari. Presupunem că în această ultimă fază S_6, rezistența mecanică proprie a cristalelor mari de corindon Al_2O_3, bine formate, depășește rezistența mecanică a legăturilor dintre cristale, astfel încît ruperea se face în zona de cea mai slabă rezistență. Acest aspect rămîne de verificat prin continuarea cercetărilor de structură.

Rezistența la compresiune, R_c, care se datorește componentului cristalin principal al masei, Al_2O_3, — crește continuu, deoarece cristalele mari, bine formate, (fig. 11 și 12) au o rezistență mecanică mai mare. Este însă probabil că la temperaturi de sinterizare mai mari, pentru cris-

tale care vor depăși o anumită limită de mărime, valoarea R_c să înceapă să scadă, întrucît în acest caz probabilitatea de desfacere, de alunecare a cristalelor între ele, sub presiune, va deveni mai mare. Sub acest aspect se poate explica, și variația interesantă a durității, pe care am menționat-o anterior — în sensul că pentru cristalul de corindon propriu-

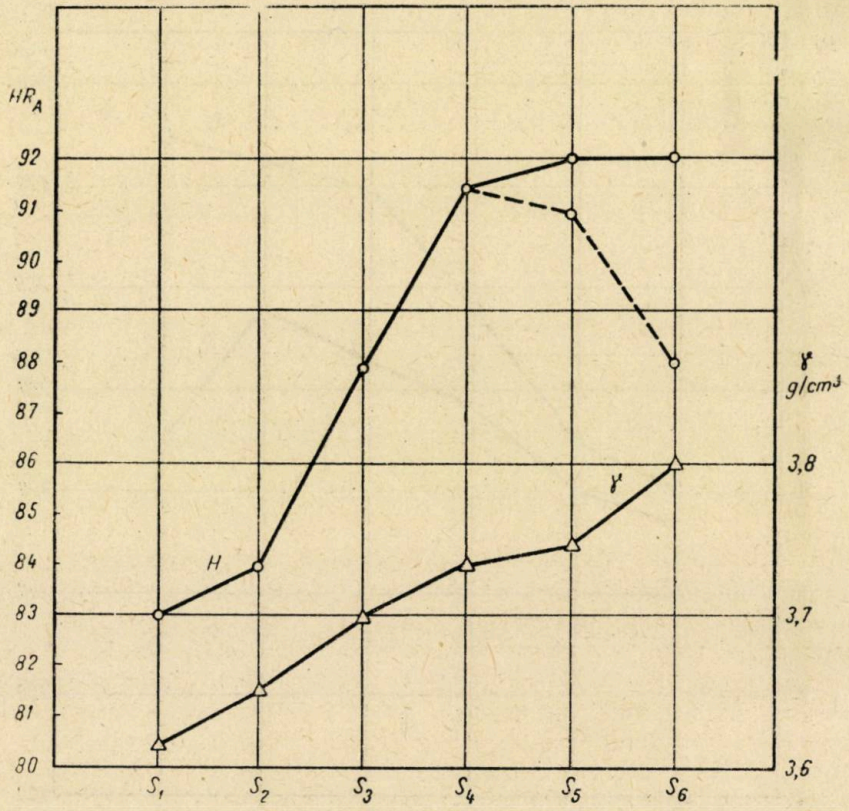


Fig. 14. — Variația durității Rockwell A și a densității γ pentru seria de materiale $S_1 - S_6$.

zis, este normal ca, duritatea să crească, o dată cu perfecționarea formei și creșterea dimensiunilor cristalului propriu-zis — însă în același timp, cum am căutat să explicăm mai sus, — o dată cu creșterea cristalelor, legătura dintre particule devine mai slabă și la o compresiune mare, tendința de dislocare sub presiune devine mai mare. Procesele de determinare a rezistenței la compresiune și a durității sînt în principiu aceleași, numai mărimea presiunilor, suprafața pe care se exercită și modul în care se exercită aceste presiuni sînt diferite. Prin aceasta se explică de ce, pentru același material, R_c poate să crească iar duritatea poate să scadă — deoarece rezistența la compresiune reprezintă rezistența globală a masei materialului la o solicitare de compresiune, repartizată pe o suprafață relativ

mare, — în timp ce duritatea reprezintă o rezistență locală la o compresiune accentuată, concentrată într-o zonă restrînsă de suprafață. Din această cauză, pe aceeași probă (S_5, S_6) se pot obține și valori mari și valori mici ale durității, întrucît presupunem că în primul caz determinarea durității s-a localizat probabil pe o suprafață a unui cristal mare, bine pronunțat, de corindon — iar în al doilea caz, pentru valori mici, s-a localizat probabil într-o zonă de separație dintre două cristale. Acesta este motivul pentru care am dat, pentru aceleași probe S_5 și S_6 atît valorile minime cît și maxime obținute pentru duritate, întrucît apreciem că o valoare medie nu ar fi ilustrat corect realitatea. Pentru precizare, menționăm că numai în acest caz, pentru încercarea de duritate a probelor S_5 și S_6 valorile s-au situat la o diferență atît de mare, în timp ce pentru celelalte probe S_1 — S_4 diferențele între determinările pentru aceeași probă nu au depășit o unitate Rockwell A și deci s-a putut lua în considerație o valoare medie.

Apreciem că variația densității, respectiv creșterea ei continuă, este în condordanță cu evoluția structurii, care tinde la o compactizare ontinuă, prin eliminarea porilor și creșterea cristalelor de corindon.

III. CONCLUZII

Din rezultatele obținute în cadrul studiului de față reiese că proprietățile fizico-mecanice ale materialelor mineralo-ceramice tip ENC studiate, variază în mare măsură în funcție de gradul de sinterizare, care poate fi pus în evidență cel mai concludent prin examinarea structurii cristaline la microscopul electronic, considerînd că structura însumează influența tuturor parametrilor tehnologici.

Din modul de variație al proprietăților rezultă că materialele dure mineralo-ceramice încep să obțină valori mari ale rezistențelor mecanice și durității din momentul în care începe faza de recristalizare — deci din momentul în care structura prezintă aspecte corespunzătoare gradului de sinterizare S_3—S_4 (fig. 5, 6, 7 și 8) și valorile cele mai bune se obțin într-un domeniu destul de larg (S_4—S_6), pentru materiale care au o structură cristalină cît mai omogenă, cu o rețea continuă de cristale bine formate, fără o orientare preferențială (fig. 9 și 10).

Aspectele sesizate în legătură cu dispersia valorilor durității pentru structurile în care creșterea granulară este avansată, trebuie clarificate prin studii de detaliu ulterioare prin care să se caute să se pună în evidență structura zonelor în care se determină duritatea. De asemenea, sînt necesare studii de detaliu pentru a clarifica structura secțiunii de ruptură în cazul determinării rezistenței la încovoiere, — pentru a se putea trage concluzii în privința diferențelor de rezistență mecanică dintre faza cristalină de bază — cristalele de corindon — și faza care face legătura între aceste cristale.

Luînd în considerație specificul materialelor și domeniul lor de utilizare — respectiv faptul că pentru a se obține rezultate optime în domeniul

așchierii metalelor este necesar ca materialul din care se confecționează plăcuțele să însumeze valorile optime ale rezistențelor și durității — este evident că sînt necesare cercetări de detaliu pentru a reuși să se obțină o structură care să îmbine proprietățile optime. În prezent, cercetările trebuie axate pe studiul detaliilor tehnologice pentru a se reuși să se obțină structuri perfecționate.

De asemenea este necesar, ca cercetările să urmărească și variația altor proprietăți specifice, în special a proprietăților termice și a variației lor cu temperatura. Considerăm lucrarea de față ca o primă etapă în domeniul studiului structurii materialelor mineralo-ceramice dure, cercetările urmînd a fi continuate în sensul celor de mai sus.

Lucrările experimentale s-au efectuat în cadrul Institutului de fizică atomică și în cadrul INCERC.

О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА МИНЕРАЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

РЕЗЮМЕ

С целью найти толкование способа изменения физико-механических свойств, присущих твердым минералокерамическим материалам типа ENC на основе Al_2O_3, в зависимости от технологических параметров процесса взаимодействия, авторы изучили изменение их свойств в зависимости от изменения кристаллической структуры, что наиболее ясно иллюстрирует степень спекания. Излагаются полученные для ряда рассмотренных материалов результаты и выявляются — при помощи электронного микроскопа — специфические структурные виды, соответствующие развитию степени спекания (рис. 1—12), даются также соответственные значения пределов механической прочности (R_i, R_c), твердости и плотности (рис. 13—14). Констатируется, что для рассмотренных минерало-керамических материалов получаются оптимальные значения перечисленных выше свойств для структур, соответствующих фазе рекристаллизации и умеренного роста зернистости, а также для материалов с однородной структурой, с непрерывной сеткой сравнительно мелких кристаллов, без предпочтительного направления (структуры S_4—S_6). Не все максимальные значения пределов прочности и твердости однако соответствуют одной и той же структуре и, таким образом, являются необходимыми дальнейшие исследования для выявления подробных структурных видов, которые смогли бы объяснить, в особенности, влияние роста зернистости.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Структура твердого минералокерамического материала типа ENC, видимая в электронном микроскопе.
Степень спекания S_1 (× 9000).
Рис. 2. — Степень спекания S_1 (× 18 000).
Рис. 3. — Степень спекания S_2 (× 9 000).
Рис. 4. — Степень спекания S_2 (× 18 000).
Рис. 5. — Степень спекания S_3 (× 9 000).
Рис. 6. — Степень спекания S_3 (× 18 000).
Рис. 7. — Степень спекания S_4 (× 9 000).
Рис. 8. — Степень спекания S_4 (× 18 000).
Рис. 9. — Степень спекания S_5 (× 9 000).
Рис. 10. — Степень спекания S_5 (× 18 000).
Рис. 11. — Степень спекания S_6 (× 9 000).
Рис. 12. — Степень спекания S_6 (× 18 000).
Рис. 13. — Изменение значений механической прочности R_i и R_c для ряда материалов $S_1 — S_6$.
Рис. 14. — Изменение твердости A по Роквеллу и плотности для ряда материалов $S_1 — S_6$.

QUELQUES ASPECTS DE L'INFLUENCE EXERCÉE PAR LES STRUCTURES SUR LES PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX MINÉRALO-CÉRAMIQUES DURS

RÉSUMÉ

Les auteurs se sont proposé de trouver une interprétation du mode de variation des propriétés physico-mécaniques spécifiques des matériaux minéralo-céramiques durs, du type ENC, à base d'Al_2O_3, en fonction des paramètres technologiques du processus d'élaboration. A cette fin, ils ont étudié la variation des propriétés en fonction de la variation de la structure cristalline, cette variation étant susceptible de mettre en évidence de la manière la plus concluante, le degré de frittage.

Ils exposent les résultats obtenus sur une série de matériaux, et mettent en évidence — à l'aide du microscope électronique — les aspects structuraux spécifiques, correspondant à l'évolution du degré de frittage (fig. 1—12). On donne les valeurs correspondantes des résistances mécaniques (R_i, R_c), celles de la dureté, ainsi que celles de la densité (fig. 13, 14). On constate que, pour les matériaux minéralo-céramiques étudiés, les valeurs optima des propriétés ci-devant mentionnées correspondent à des structures de recristallisation en grains de grandeurs moyennes, formant des textures homogènes avec un réseau continu de cristaux relativement petits, sans orientation préférée (structures $S_4—S_6$). Cependant les valeurs maxima des résistances et de la dureté ne correspondent pas toutes à une même structure. Il en résulte la nécessité de nouvelles recherches, dans le but de mettre en évidence des aspects structuraux de détail qui seraient susceptibles de permettre surtout une interprétation de l'influence exercée par la croissance des grains.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Structure du matériel minéralo-céramique dur, du type ENC, au microscope électronique.
Degré de frittage S_1 (× 9 000)
Fig. 2. — Degré de frittage S_1 (× 18 000).
Fig. 3. — Degré de frittage S_2 (× 9 000).
Fig. 4. — Degré de frittage S_2 (× 18 000).
Fig. 5. — Degré de frittage S_3 (× 9 000).
Fig. 6. — Degré de frittage S_3 (× 18 000)
Fig. 7. — Degré de frittage S_4 (× 9 000).
Fig. 8. — Degré de frittage S_4 (× 18 000).
Fig. 9. — Degré de frittage S_5 (× 9 000).
Fig. 10. — Degré de frittage S_5 (× 18 000).
Fig. 11. — Degré de frittage S_6 (× 9 000).
Fig. 12. — Degré de frittage S_6 (× 18 000).
Fig. 13. — Variation des valeurs des résistances mécaniques R_i et R_c, dans la série de matériaux $S_1 - S_6$.
Fig. 14. — Variation de la dureté Rockwell A et de la densité γ dans la série de matériaux $S_1 - S_6$.

BIBLIOGRAFIE

1. A. I. ISAEV, N. N. ZOREV, L. K. KUCIMA, *Așchierea metalelor cu scule armate cu plăcuțe mineralo-ceramice.* Ed. tehnică, București, 1954.
2. W. RICHTER, G. KAMMERICH, *Einige Untersuchungen an keramischen und mischkeramischen Werkstoffen für Schneideplätchen.* Silikat — Tehnik, *12* (1955).
3. F. SINGER, S. SINGER, *Sintertonerde als Schneid werkzeuge.* Keramische Zeitschrift, *10* (1957).
4. A. RICHTER, *Der gegenwärtige Stand in der Anwendung der Schneidkeramik.* Fertigungstechnik, *11* (1957).
5. E. LĂBUȘCĂ, N. LĂBUȘCĂ, *Cercetări asupra materialelor dure mineralo-ceramice românești pentru prelucrarea metalelor prin așchiere.* Studii și cercetări de metalurgie, **II**, *1—2* (1957).

APARAT PENTRU DETERMINAREA CONTRACȚIEI LINIARE LIBERE

DE

L. SOFRONI, A. MOROIANU și C. COSNEANU

Contracția liniară a fontei este una din proprietățile principale care determină obținerea pieselor turnate cu dimensiunile date.

Datele privitoare la mărimea contracției liniare a diferitelor categorii de aliaje sînt contradictorii.

Aceasta se datorește mai ales diversității soluțiilor constructive ale aparatelor folosite pentru determinarea contracției liniare libere. Unele soluții constructive determină o precizie mai mare a măsurătorilor, altele mai mică, rezultînd în acest mod diferențele existente în literatura de specialitate.

Autorii au expus în alte publicații [1] trei tipuri de aparate pentru determinarea contracției liniare libere, cu analiza avantajelor și dezavantajelor fiecărui tip. În lucrarea de față este prezentat un alt tip de aparat, al cărui principiu se bazează pe transformarea schimbărilor contracției liniare sau a tensiunilor care apar în timpul frînării ei, în schimbări proporționale ale diferenței de potențial [2].

Se știe că rezistența electrică a unui conductor variază proporțional cu variația lungimii. De aceea, legînd variația dimensiunilor piesei datorită contracției, cu variația lungimii traductorului și determinînd rezistența lui ohmică se poate obține o mărime proporțională schimbărilor dimensiunilor piesei.

Măsurătorile se fac pe probe cilindrice sau în trepte cu diametrul de 25 mm și lungime 500 mm.

Cu ajutorul unui model metalic, într-o ramă de oțel de formă dreptunghiulară (fig. 1) se formează proba de cercetat.

La unul din capetele corpului aparatului se află un locaș unde lama elastică *2*, pe care sînt atașate traductorii rezistivi *12*, se fixează cu ajutorul șurubului *3*.

Legătura dintre plăcuță și capătul liber al probei de cercetat se face prin capul de fixare *10*, cu șurubul său *11* și tija de grafit sau invar *9*, care va urmări contracția și dilatarea probei metalice.

În partea opusă a peretelui ramei de formare se află un orificiu prin care după formare se îndepărtează modelul probei. Locul gol rămas se astupă cu un dop de miez *4*, prevăzut cu

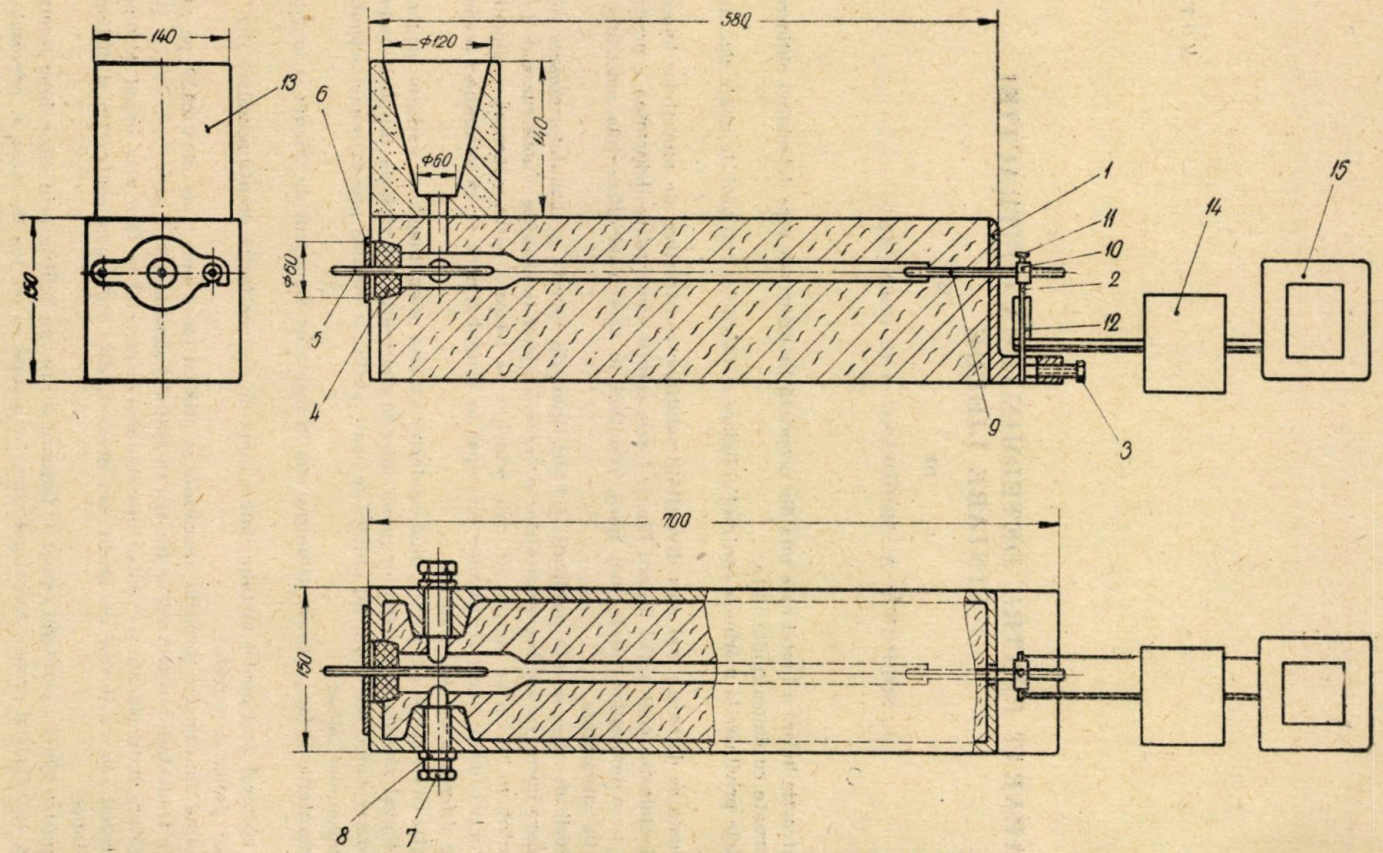


Fig. 1. — Schema aparatului de determinare a contracției liniare libere.

1 — corpul aparatului; *2* — lamă elastică; *3* — șurub de fixare; *4* — miez; *5* — termocuplu; *6* — închizător; *7* — bolț de fixare; *8* — contrapiuliță; 9 — tije de grafit; *10* — cap de fixare; *11* — șurub de fixare; *12* — traductori; *13* — pilnie de turnare; *14* — punte; *15* — înregistrator de coordonate.

un orificiu pentru termocuplul *5*. Pentru a opri împingerea miezului înspre exterior în timpul turnării, dopul de miez este asigurat cu închizătorul *6*.

În porțiunea mai groasă a probei, în timpul formării, modelul se fixează cu bolțurile *7* prevăzute cu contra piulițele *8* în corpul ramei de formare. Înainte de scoaterea modelului, ele se deșurubează, iar apoi după evacuarea acestuia se înșurubează pînă la poziția inițială.

Capetele interioare ale bolțurilor care intră în cavitatea formei înainte de turnare se vopsesc cu vopsea de grafit pentru a evita sudarea lor de probă.

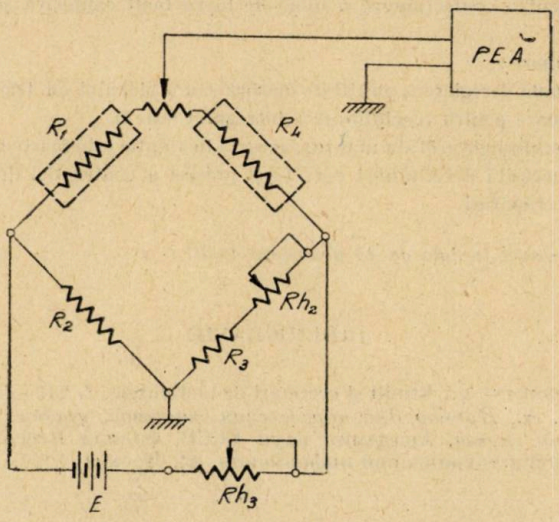


Fig. 2. — Schema punții de măsură.

Turnarea metalului se face prin pîlnia de turnare *13*. În momentul cînd va începe contracția sau dilatarea probei metalice, puntea *14*, se va dezechilibra, iar potențiometrul electronic automat *15*, va înregistra curentul electric care va apare în diagonala punții de măsurare.

Rezistența traductorilor pe plăcuță este inclusă în schema punții de măsurare (fig. 2) care constă din :

— R_1, R_4, traductoare active de 240 Ω ;
— R_2, R_3, rezistențe de 240 Ω care constituie celelalte două ramuri ale punții ;
— Rh_1, rezistența variabilă de 10 Ω ;
— Rh_2, „ „ 40 Ω ;
— Rh_3, reostat 10 Ω și — 1 *A* ;
— *E*, sursa de alimentare, 6 V ;
— *P.E.A.* potențiometru electronic automat EPP—09.

La încălzire, în timpul lucrului, rezistența traductorilor variază mereu cu aceeași mărime, de aceea nu este necesar să se folosească o compensare de temperatură.

Pentru înregistrarea curbelor, corespunzător mărimii plăcuțelor este necesar să se etaloneze întregul sistem de măsurare.

La deformarea plăcuței cu traductori în ambele părți, tensiunea la potențiometru variază liniar cu una și aceeași mărime, permițînd înregistrarea contracției cît și a dilatării.

Această instalație prezintă următoarele avantaje față de celelalte tipuri descrise de autori :

— prezintă o precizie foarte mare a măsurătorilor ;

— din momentul turnării probei, instalația funcționează automat pînă la răcirea completă ;

— în afară de determinarea contracției liniare libere pe acest aparat se mai pot determina eforturile care iau naștere în procesul contracției frînate și al rezistenței metalului de cercetat, la crăpături ;

— datorită automatizării complete, a înregistrării, aparatul se pretează la o funcționare în bloc (6 aparate legate în serie).

Dezavantajele acestui aparat sînt următoarele :

— necesită pentru confecționare o mînă de lucru înalt calificată și aparate de măsură pretențioase ;

— greutate mare ;

— la o eventuală dereglare a punții de măsură sau a plăcuței cu traductori, este necesar un timp destul de mare pentru reechilibrarea întregului sistem.

Cu toate dezavantajele arătate mai sus, această instalație este foarte utilă pentru cercetări de laborator, care necesită determinări corecte și precise a contracției liniare libere și a rezistenței metalului la crăpături.

Primită la redacție la data de 26 noiembrie 1960

BIBLIOGRAFIE

1. SOFRONI L., COSNEANU C., Studii și cercetări de metalurgie, *4*, 531—538 (1959).
2. ТРУБИЦИН Н. А., *Прибор для определения линейной усадки и трещиноустойчивости сплава.* Академия наук СССР, филиал Всесоюзного института научной и технической информации, **32**, Москва, 1957.

PROBLEME DE PREPARARE A SUBSTANȚELOR MINERALE UTILE LA CONGRESUL MINIER DE LA BUDAPESTA (12—18 SEPT. 1960)

DE

C. PANDELESCU

Între 12—18 septembrie 1960 a avut loc la Budapesta Congresul internațional minier organizat de OMBKE (Asociația națională maghiară minieră).

La lucrările acestui congres au participat invitați și delegați din aproape 20 de țări între care și o delegație romînă din care a făcut parte și semnatarul acestor rînduri.

În cadrul a 4 secții au fost prezentate 75 de comunicări îmbrățișînd o tematică foarte bogată; astfel, au fost abordate probleme de exploatare a minelor de cărbuni și minereuri, de preparare a substanțelor minerale utile, de organizare și planificare minieră, de mecanizare, automatizare și tehnica securității, de exploatare a țițeiului și de prospecțiuni și explorări miniere și petrolifere.

În cele ce urmează vom face o sumară expunere a conținutului celor 9 comunicări din domeniul preparării substanțelor minerale utile, ce au fost prezentate.

Prof. dr. ing. H. Kirchberg (Freiberg — R.D.G.), în cadrul comunicării sale *Probleme privind prepararea substanțelor minerale utile în planul de 7 ani al R.D.G.*, după ce a subliniat rolul important pe care îl joacă tehnica preparării în ansamblul economiei de materii prime din toată lumea, a făcut în continuare o trecere în revistă a principalelor probleme pe care le are de rezolvat această tehnică în cadrul sarcinilor de dezvoltare a bazei de materii prime, prevăzute în planul de 7 ani al R.D.G.

Prof. dr. ing. G. Tarjan (Miskolc — R.P.U.) a prezentat comunicarea intitulată *Modificarea producției de cărbune de cocs din R. P. Ungară prin aplicarea de procedee de preparare cu diferite precizii de separare.* Arătînd mai întîi modul în care se prepară în prezent cărbunii liasici din R.P.U. destinați cocsificării, autorul comunicării a scos în evidență faptul că prin aplicarea actualei tehnologii se obține un randament organic de 46,5%.

În vederea îmbunătățirii acestei situații și ținînd seama de dezvoltarea viitoare a exploatărilor de cărbune pentru cocs din R.P.U. prof. G. Tarjan a propus mai multe variante de preparare, făcînd pentru fiecare din ele aprecieri, pe baza unor calcule tehnico-economice. În cadrul acestor calcule s-a ținut seama de precizia de separare a metodelor luate

în considerare, caracterizată prin indicii E_p (ecartul probabil) și I (imperfecțiunea) indicați de literatură, pe baza experienței practice acumulate pînă în prezent.

Aceste calcule au dus pe autor la concluzia că varianta care prevede flotația materialului $< 0,5$ mm și prepararea în suspensii grele a claselor de cărbune $> 0,5$ mm, este cea mai favorabilă.

Ing. A. Halász și ing. G. Kálmán (Budapesta — R.P.U.) au prezentat comunicarea privind *Stadiul actual al preparării și măcinării fine a mineralelor nemetalifere industriale din R.P.U., și tendințe în viitor,* în cadrul căreia s-a făcut o trecere în revistă a principalelor instalații de prepararea mineralelor nemetalifere, precum și a cercetărilor în acest domeniu efectuate în R.P.U. Astfel, au fost prezentate instalația de preparare a caolinului de la Sárisáp, care prelucrează un nisip cuarțos avînd caolinul ca liant, instalația pentru prepararea prin flotație a nisipului din zăcămîntul de la Fehérvárcsurgo, instalația pentru prepararea unei roce cu conținut de fluorină și instalația pentru prepararea nisipului necesar la fabricarea sticlei albe. Au fost menționate, de asemenea, cercetările de laborator pentru prepararea feldspatului prezent în unele roce granitice, cele pentru prepararea aplitului — înlocuitor al feldspatului —, precum și cele pentru obținerea baritinei ca produs de la prepararea sideritei cu conținut ridicat de baritină, de la Rudabánya. Au fost trecute apoi în revistă o serie de instalații de sfărîmare-măcinare, de construcție recentă, a unor minerale nemetalifere, valorificabile fără o prealabilă îmbogățire, dar care trebuie livrate sub formă de sorturi de diferite granulometrii, funcție de cerințele consumatorilor; s-a pus în evidență faptul că în ultimul timp, în R.P.U. s-a trecut atît la modernizarea instalațiilor existente cît și la proiectarea și construirea de altele noi.

Ing. V. Bauma și dr. ing. Z. Iuhász (Budapesta — R.P.U.), în cadrul comunicării *Cîteva probleme privind prepararea mineralelor argiloase în R.P. Ungară,* după ce au scos în evidență faptul că nevoile de argilă ale industriei materialelor refractare din R.P.U. nu pot fi acoperite decît prin exploatarea unor zăcăminte de argile foarte impurificate care nu pot fi utilizate decît după o prealabilă preparare, au prezentat rezultatele încercărilor de preparare efectuate în ultimii ani, în R.P.U., cu mai multe tipuri de argile. Cercetările efectuate au arătat că prin hidrociclonarea (la 30 μ) a materialului $< 0,3$ mm, se obțin rezultate favorabile în special cu argila de Bank și cu cea de Felsöpetény.

În continuare, autorii comunicării au prezentat rezultatele cercetărilor efectuate pentru obținerea materiei prime necesare producției de șamotă, materialul de bază fiind caolinul de Szegilong (cu 31—34% Al_2O_3 și puțin cuarț). Încercările executate au arătat că prin amestecarea — realizată în condiții corespunzătoare — a caolinului, cu un adaos de illit de Füzerradvány, în proporție de 20%, se obține o materie primă pentru fabricarea de cărămizi refractare, de calitate superioară.

În comunicarea cu titlul *Influența modificării calității minereului de Pb-Zn de la Gyöngyösoroszi — R.P.U., asupra uniformității preparării și extracției de metale,* ing. B. Kun (Gyöngyösoroszi — R.P.U.) a făcut o analiză a cauzelor care au dus la realizarea unor indici tehnologici foarte scăzuți la instalația de preparare prin flotație a minereului de Pb-Zn de la Gyöngyösoroszi — R.P.U., arătînd și unele măsuri luate în vederea ameliorării acestei situații.

Prelucrarea în cadrul acestei instalații a cinci feluri de minereuri, care prin structura deosebită pe care o prezintă, au comportări diferite la preparare, și pe de altă parte imposibilitatea de a putea realiza o uniformitate în ceea ce privește compoziția alimentării, au dus în cele din urmă la modificări substanțiale ale condițiilor de lucru corespunzătoare unei desfășurări normale a procesului (schimbarea fineții de măcinare, a condițiilor de clasare, a parametrilor flotației), care s-au reflectat asupra calității concentratelor și extracțiilor de metal.

În vederea ameliorării acestei situații s-au luat în decursul timpului (începînd din 1956, cînd a intrat în funcțiune instalația, și pînă în prezent) o serie de măsuri privind în special asigurarea unei alimentări cît mai uniforme cu minereu a instalației (înlocuirea alimentatoarelor cu disc cu alimentatoare oscilante, mărirea gradului de sfărîmare, în sensul efectuării unei sfărîmări mai înaintate, pînă la 15—20 mm, în loc de 30—40 mm etc.), precum și îmbunătățirea procesului de flotație (spălarea minereului — pe grătare — în timpul operației de sfărîmare, în vederea îndepărtării unei părți din șlamul caolinos, folosirea amestecului de etilxantat și butilxantat etc.).

Dr. ing. V. Hencl (Praga — C.S.R.) a prezentat comunicarea intitulată *Prepararea sideritului prin separare magnetică în cîmp puternic*, în cadrul căreia a expus rezultatele cercetărilor efectuate în scopul stabilirii posibilităților de separare magnetică a sideritei, dintr-un minereu care conține ca mineral principal siderita, iar ca minerale secundare baritina, cuarțul și șisturi sericitoase.

Cercetările efectuate au indicat ca fiind cea mai indicată aplicarea variantei care prevede o separare magnetică primară a materialului brut, sfărîmat la 4 mm, în separatorul de tip 2VK5 ($H = 8\,500$ Öe) urmată de separarea de control a sterilului de la separarea primară, în separatorul nou construit de tip UVR ($H = 7\,000$ Öe). Încercările semiindustriale efectuate cu aplicarea acestei variante au dus la obținerea următoarelor rezultate: din minereul cu conținut mediu de 30% fier, 10% baritină și 10% cuarț s-a obținut un concentrat de fier cu 38% Fe, extracția de Fe fiind de 90%; în produsul nemagnetic se extrage 88% din baritina și 75% din cuarțul prezente în minereul brut.

În cadrul comunicării intitulate *Flotația selectivă baritină-sulfuri, dintr-un minereu de siderită*, ing. J. Cibulka (Praga — C.S.R.) a făcut o expunere a cercetărilor efectuate în scopul separării selective a substanțelor minerale utile (calcopirită, tetraedrit și baritină) prezente într-un minereu avînd ca component principal siderita.

Cercetările efectuate au dus la concluzia că rezultatele cele mai favorabile se obțin prin flotația selectivă a produsului nemagnetic, rezultat de la separarea magnetică a minereului brut, în scopul separării sideritei.

Din materialul măcinat pînă la 75% < 200 och/țol, făcînd mai întîi o flotație colectivă a sulfurilor prezente (calcopirita și tetraedritul) urmată de o deșlamare în hidrociclon și flotarea baritinei, se obțin următoarele rezultate: din materialul (produsul nemagnetic de la separarea magnetică) conținînd 10,3% Fe, 30,4% $BaSO_4$, 15,9% SiO_2 și 0,34% Cu s-a obținut un concentrat bogat în sulfuri de cupru cu 18,3% Cu, 21,36% Fe, 3,62% $BaSO_4$, 3,89% SiO_2, extracția de Cu fiind de 90,5% (față de alimentarea flotației), și un concentrat de baritină cu 95% $BaSO_4$, 1,1% Fe, 0,5% SiO_2 și 0,05% Cu, extracția de $BaSO_4$ fiind de 76,5% (față de alimentarea flotației).

Reactivii folosiți — cei clasici la flotația sulfurilor — la flotația baritinei au fost cetiloleilsulfatul de sodiu (avînd denumirea comercială Syntapon C-O) și petrolul oxidat; acesta din urmă a fost utilizat în proporție de 1 : 1 cu syntaponul, pentru a preveni apariția nedorită a micelilor.

Ing. K. Coral și ing. T. Mielecki (Katowice — R.P. Polonă) în comunicarea *Asupra floculării particulelor în suspensie în apele de spălare*, după ce au făcut mai întîi unele considerații asupra procesului de sedimentare a particulelor solide aflate în suspensie în apele de spălare, au prezentat apoi unele concluzii asupra experiențelor de laborator executate cu diferiți floculanți ca: oxidul de calciu, amidonul — preparat sub presiune — și amidonul caustic, gelatina caustică, acidul polimetacrilic, poliacrilamida, precum și diferite tipuri din substanța cunoscută sub numele de sedipur, fabricată de întreprinderea BASF din R.D.G.

În cadrul acestor experienţe o atenţie deosebită s-a acordat capacităţii floculanţilor respectivi de a mări viteza de sedimentare, în special la suspensiile de cărbune şi la cele de argilă.

Ing. Sz. Petkö şi ing. K. Németh (Miskolc — R.P.U.) au prezentat comunicarea *Metode rapide pentru determinarea flotabilităţii mineralelor*. S-a arătat că, în general, stabilirea tuturor factorilor determinanţi ai separării prin flotaţie, a unei anumite substanţe minerale utile, necesită un volum destul de mare de încercări de flotaţie — în laborator — şi deci un volum mare de timp. Se impune deci folosirea unor metode rapide care să poată înlocui, temporar, flotaţia propriu-zisă, urmînd ca în vederea stabilirii parametrilor flotaţiei să se execute un număr mult mai redus de încercări obişnuite de flotaţie, numai în condiţiile cele mai favorabile găsite prin încercările efectuate cu aceste metode.

Autorii comunicării au prezentat cîteva din aceste metode, cunoscute de altfel, precum : metoda bulei de aer, cea mai simplă ; tubul Hallimond, de construcţie îmbunătăţită, pentru încercări de flotaţie cu cantităţi foarte mici de material, care constituie metoda cea mai sigură ; metoda măsurării unghiului de contact, considerată mai puţin sigură.

Pe marginea comunicărilor prezentate au avut loc discuţii, care au permis un larg schimb de vederi între participanţi, asupra problemelor abordate.

J. F. HINSLEY, *Non-destructive testing*. London 1959 Macdonald & Evans, Ltd., 495 pag.

Tehnica modernă în continuă dezvoltare cere materiale cu calităţi mereu mai bune a căror corectă comportare în exploatare trebuie garantată cu multă siguranţă. Numărul pieselor care trebuie controlate cu minuţiozitate înainte de montarea lor în agregatele unde sînt supuse la solicitări remarcabile, creşte neîncetat.

Efectuarea încercărilor fără distrugerea materialelor s-a extins în aşa măsură încît în permanenţă apar metode noi, mai rapide, mai sigure şi mai economice. O permanentă colaborare între tehnologi, electronişti şi fizicieni a avut drept rezultat trecerea metodelor defectoscopice ca radiografia cu raze X sau γ, ultrasunetele, metodele magnetice etc. în vocabularul curent al uzinelor constructoare de maşini şi în construcţiile metalice. Dezvoltarea acestor procedee clasice precum şi descoperirea de altele noi, constituie în momentul de faţă obiectul de studiu a numeroase institute de cercetări dotate cu echipamentul cel mai modern. Considerentele de securitate precum şi cele de natură economică constituie principalul suport al introducerii metodelor defectoscopice fără distrugere.

Dificultatea introducerii cu succes a acestor metode în practica de toate zilele ale industriei a constat atît în alegerea procedeului cel mai adecvat pentru fiecare gen de defect sau formă de piesă, cît şi în interpretarea rezultatelor obţinute. Interpretările incorecte duc de cele mai multe ori la respingerea unor piese care ar fi făcut faţă în mod cu totul mulţumitor în exploatare. În acest sens, este necesară o bună experienţă practică bazată pe o profundă şi temeinică cunoaştere a principiilor teoretice ale fenomenelor ce stau la baza acestor metode. Nevoia apariţiei unui tratat în acest domeniu s-a simţit încă demult; au apărut lucrări în literatura de specialitate dar ele au fost depăşite de realitate în momentul apariţiei lor datorită ritmului impetuos de dezvoltare a defectoscopiei în ultimii ani.

Autorul prezentei lucrări, J. F. Hinsley, este considerat drept unul din cei mai competenţi specialişti în probleme de defectoscopie. Avînd vaste cunoştinţe teoretice cît şi o bogată experienţă practică în această disciplină cu care se ocupă încă din anul 1939, autorul a concentrat într-un mod sistematic un bogat material documentar, brodat cu un număr important de exemple practice, provenite în cea mai mare parte din activitatea sa personală.

Încă de la o examinare sumară a conţinutului lucrării, cititorul remarcă prezentarea judicioasă şi foarte sistematică a materialului. Competenţa şi clarviziunea autorului reiese încă de la o simplă trecere în revistă a tablei de materie. Întregul conţinut al lucrării este prezentat în mod progresiv începînd cu noţiunile fundamentale, definiţii şi terminologie, şi sfîrşind cu corelaţia dintre matematica şi defectoscopia. Nu lipseşte nici indicele alfabetic

pe materii, indicele de autori, borderoul de tabele şi de figuri, astfel încît bogatul material poate fi consultat cu uşurinţă şi rapiditate de practicieni pentru rezolvarea celor mai felurite probleme de defectoscopie.

În esenţă, lucrarea cuprinde principiile şi practica încercărilor fără distrugere.

Primele 4 capitole prezintă o vedere de ansamblu asupra defectoscopiei, punînd pe cititor în temă cu vacabularul folosit în defectoscopie.

Originea şi detectarea defectelor precum şi problema explorării corpurilor solide sînt tratate în aceste capitole preliminare şi ilustrate cu fotografii foarte elocvente.

Următoarele nouă capitole analizează pe rînd cele 3 metode clasice de defectoscopie fără distrugerea pieselor: radiografia cu raze X şi γ, vibraţiile ultrasonore precum şi metodele magnetice. Pentru fiecare în parte se analizează natura şi caracteristicile mijlocului de investigaţie precum şi aplicarea lor practică în defectoscopie.

Alte metode mai noi ca cele electrotehnice, chimice şi mixte precum şi unele a căror aplicaţie pe scară largă aparţine încă viitorului, sînt tratate mai pe scurt în următoarele capitole.

O parte finală a lucrării este consacrată difracţiei razelor X a electronilor şi neutronilor, precum şi problemelor de protecţia muncii.

După ultimul capitol, matematica şi defectoscopia, volumul se încheie printr-un scurt apendice cu cîteva diagrame de expunere pentru radiografie.

În încheiere, apreciem de asemenea forma de prezentare grafică a cărţii. Fotografiile, schemele precum şi diagramele sînt bine executate şi reprezintă într-adevăr cazurile cele mai reprezentative, ilustrînd astfel într-un mod sugestiv textul.

Avînd în vedere introducerea tot mai largă a metodelor defectoscopice în ţara noastră, recomandăm această carte ca foarte utilă tuturor ce se ocupă sau se vor ocupa cu aceste metode.

A. Kathrein

ULICK R. EVANS, *The corrosion and oxidation of metals* (Coroziunea şi oxidarea metalelor). Edward Arnold (Publishers) L.T.D., London, 1960, 1094 p., 202 fig., 40 tabele.

Literatura de specialitate s-a îmbogăţit recent cu o nouă lucrare de valoare, a cunoscutului om de ştiinţă englez U. R. Evans. În comparaţie cu lucrarea sa *Coroziunea, pasivitatea şi protecţia metalelor* apărută în 1937 şi reeditată în 1946, autorul, folosind vasta sa experienţă în domeniul coroziunii cît şi o documentare impresionantă (indexul autorilor conţinînd aproape 3 000 de nume), a scris noua carte bazat pe un alt plan în care a ţinut seamă de necesităţile privind problemele de coroziune, a unui număr mare de specialişti, din diferite domenii de activitate ştiinţifică, tehnică, economică.

Ca atare, autorul a căutat să cuprindă toate aspectele coroziunii şi protecţiei metalelor, tratînd problemele de coroziune la un nivel teoretic accesibil cercetătorilor ştiinţifici, inginerilor, economiştilor, arhitecţilor, cadrelor de conducere tehnică a uzinelor şi întreprinderilor, punîndu-se accentul îndeosebi pe prezentarea a numeroase date tehnice folositoare acestora. Pentru cei interesaţi a cunoaşte unele detalii de chimie sau principii de chimie fizică (în special de electrochimie) legate de problemele de coroziune tratate, la sfîrşitul cărţii sînt trecute două anexe care cuprind un material foarte concentrat.

Cartea cuprinde două mari părţi:

Partea I (calitativă) este lipsită de relaţii matematice, problemele fiind tratate în cele 18 capitole mai mult sub aspectul lor calitativ.

Se remarcă în special capitolele 3, 6, 10, 11, 16, 17 și 18 care abordează unele aspecte ale coroziunii, de actualitate în multe ramuri ale tehnicii moderne, cum sînt cele legate de oxidarea metalelor și aliajelor, contactele bimetalice și coroziunea fisurantă, coroziunea intercristalină și coroziunea sub tensiuni, oboseala la coroziune etc.

Fiecare capitol este precedat de un rezumat în care autorul prezintă pe scurt conținutul său și legătura acestuia cu problemele prezentate în capitolele anterioare sau ulterioare. Autorul folosește curent sistemul de a indica referințe bibliografice în text, mai ales la sfîrșitul paragrafelor.

Partea a II-a (cantitativă) cuprinde 4 capitole.

Primul capitol se ocupă de metodele experimentale folosite în măsurătorile științifice și de încercările empirice din domeniul coroziunii metalelor și aliajelor.

Următoarele două capitole prezintă în termen matematici teoria cineticii creșterii peliculelor de oxizi și a coroziunii electrochimice.

Ultimul capitol tratează despre fenomenele nereproductibile unde trebuie să fie introduse concepțiile de probabilitate și statistică. Cartea conține, așa cum s-a arătat, două anexe precum și un „addendum", cu referire la capitolele 5 și 7, care tratează despre inhibitorii solubili și despre coroziunea și pasivarea anodică. Scriind această carte, autorul a ținut seama și de conținutul unor lucrări mai noi, apărute în literatura de specialitate în domeniul coroziunii (*Korrosion u. Korrosionsschutz* de F. T ö d t, 1955 și *Теория коррозии металлов* a lui N. D. T o m a ș o v, 1959) și de aceea a căutat, în general, să abordeze acele probleme de coroziune (în special de ordin tehnic) care nu au fost suficient de conturate și tratate în lucrările amintite și care prezintă un deosebit interes practic. Ex. : contactele bimetalice și coroziunea fisură, fragilitatea de hidrogen și bășicarea, coroziunea sub aspect cristalografic, oboseala la coroziune, coroziunea intercristalină și coroziunea sub tensiuni, coroziunea sub acțiuni unite de natură mecanică și chimică.

Cartea lui U. R. E v a n s se situează printre tratatele bune de coroziune și ca atare se recomandă a fi consultată de cercetătorii științifici, inginerii, economiștii, conducătorii de uzine și întreprinderi care au de rezolvat probleme importante de coroziune a metalelor și a aliajelor metalice.

Șt. Zămîrcă

* * * *Вопросы теории литейных процессов.*
(Problemele teoriei proceselor de turnare). *Машгиз*, Москва, 1960, 693 p.

Deși fabricarea pieselor turnate este practicată de multe veacuri, totuși pînă în prezent nu există o teorie generalizată a proceselor de turnare.

Prin procese de turnare se are în vedere în primul rînd procesele specifice din turnătorii și anume : executarea formelor, turnarea metalului și răcirea pieselor turnate în forme.

Celelalte procese de bază care se execută în turnătorii, în vederea obținerii pieselor turnate, sînt în mare parte comune cu procesele din alte domenii ale tehnicii. Astfel, elaborarea aliajelor pentru turnarea pieselor are ca bază teoretică — teoria proceselor metalurgice. Tratamentul termic al pieselor turnate în principiu nu se deosebește de cel al semifabricatelor obținute prin deformare și are ca bază teoretică metalurgia fizică. Curățirea pieselor turnate și tăierea maselotelor, rețelelor de turnare, bavurilor etc. reprezintă operații simple de prelucrare mecanică avînd baze teoretice proprii, care se includ totuși în tehnologia mecanică generală.

Caracteristica teoriei proceselor de turnare o constituie multilateralitatea sa. Ea se bazează pe rezolvarea problemelor termotehnice, hidraulice, metalurgice, de metalurgie fizică, chimice, mecanice şi încă multe altele.

În legătură cu desăvîrşirea şi creşterea gradului de complexitate a proceselor tehnologice de execuţie modernă a pieselor turnate, creşte continuu şi rolul teoriei în rezolvarea problemelor practice. Din acest motiv, în ultimul timp problemele teoretice ale proceselor de turnare capătă o dezvoltare din ce în ce mai mare. În special, în Uniunea Sovietică au apărut o serie de lucrări de mare valoare, unele din ele fiind primele lucrări teoretice din acest domeniu.

Lucrarea recenzată este scrisă de un colectiv mare de specialişti, de la mai multe catedre de turnătorie şi secţii ale institutelor de cercetare şi reprezintă o sinteză a acestor probleme teoretice.

Întocmirea unei astfel de lucrări a prezentat multe greutăţi şi a implicat multă răspundere din partea redacţiei şi a autorilor. În acelaşi timp, o astfel de lucrare era foarte necesară.

Lucrarea cuprinde 14 capitole, fiecare tratînd un domeniu al teoriei proceselor de turnare.

Capitolul I, întocmit de prof. P. P. Berg, cuprinde date privind proprietăţile materialelor de formare. Ştiinţa materialelor de formare abia acum începe să fie creată. Caracteristic pentru acest domeniu este stabilirea de legi cantitative sub forma de formule fizice folosind coeficienţi aleşi în mod empiric. Prin aceasta se folosesc mult date luate din disciplinele învecinate: geologia, mineralogia, termotehnica, hidraulica etc.

Se dau date teoretice privind clasificarea lianţilor, influenţa diferiţilor factori (îndesarea, umiditatea, temperatura, proprietăţile mecanice ale amestecurilor de formare, permeabilitatea, şi refractaritatea).

Capitolul II, întocmit de A. M. Liass, tratează bazele ştiinţifice ale obţinerii amestecurilor de formare cu proprietăţi date. Se analizează fenomenul de legare a grăunţilor de nisip de către lianţi, pornind de la procesele de adeziune şi coeziune, de umectare, de formare a filmelor liante.

În continuare (cap. III şi IV) se prezintă bazele teoretice ale proceselor de realizare a rezistenţei amestecurilor folosind sticla solubilă drept liant şi ale teoriei întăririi chimice a formelor şi miezurilor. Se analizează bazele mecanicii fizico-chimice care vin în considerare în acest caz, dîndu-se o atenţie deosebită formării structurii în sisteme disperse (de coagulare şi de condensare).

În capitolul V, întocmit de B. V. Rabinovici, se prezintă bazele fizice ale construcţiei şi calculului reţelelor de turnare.

Capitolul VI, alcătuit de A. A. Jukov, tratează bazele ştiinţifice ale calculului compoziţiei, structurii şi rezistenţei fontei cenuşii.

În acest capitol se analizează pe larg diagramele de echilibru Fe—C—Si, construirea conodelor lichidusului şi solidusului ale acestei diagrame.

Se cercetează segregaţia intercristalină a siliciului şi formarea structurilor anomalice (anomalia perlitei şi feritei, anomalia stratului alb).

Se analizează comparativ diagramele principale structurale, precum şi diagramele proprietăţilor mecanice.

Se dă o nouă nomogramă conodă pentru calculul compoziţiei, structurii şi proprietăţilor mecanice ale fontei perlitice cenuşii, arătîndu-se construirea diagramei structurale pentru masa metalică de bază şi pentru grafit.

Capitolul cuprinde de asemenea date privind influenţa elementelor asupra structurii fontei.

Teoria topirii materialelor metalice este analizată în capitolul VI. Aici se descrie procesul de topire, pornind de la structura metalelor lichide şi de la teoria discontinuităţii acestei structuri. Se analizează, de asemenea, problemele teoriei structurii zgurilor şi rolului lor în

elaborarea aliajelor de turnare. În sfîrşit, capitolul cuprinde date privind teoria oxidării şi reducerii, aplicată la procesele de topire.

Capitolul VIII este dedicat topirii fontei în cubilouri. După ce se analizează bazele teoretice ale topirii fontei şi ale obţinerii fontelor cu sulf şi fosfor scăzut, a fontelor supraîncălzite, se arată metodele de intensificare a procesului de topire a fontei în cubilou. Se analizează baza fizico-chimică a acestui proces şi căile de intensificare.

Capitolul IX tratează probleme de cuptoare, de ardere, de transmitere a căldurii în cuptoare.

Bazele teoriei termice ale turnării aliajelor sînt expuse pe larg în capitolul X, întocmit de A. I. Veinik.

Procesul de bază în realizarea unei piese turnate îl constituie solidificarea aliajului turnat în formă (de nisip sau metalică). Pornind de la un bogat material experimental şi teoretic s-a ajuns la determinarea unor formule, cu ajutorul cărora să se poată dirija acest proces, în vederea obţinerii unor proprietăţi anumite ale pieselor turnate.

Procesul de solidificare a aliajelor în formă este tratat în capitolul XI, întocmit de I. B. Kumanin.

Se analizează teoria obţinerii pieselor turnate compacte, ţinînd seama de diagramele structurale ale aliajelor. Se arată influenţa diferiţilor factori (compoziţia, temperatura de turnare, a materialelor de formare asupra procesului de solidificare).

Teoria maşinilor folosite în turnătorii şi bazele ştiinţifice ale automatizării proceselor din turnătorii sînt tratate în capitolele XII şi XIII.

Lucrarea se termină cu un capitol (cap. XV) privind terminologia ştiinţifică folosită pentru procesele şi operaţiile specifice turnătoriei.

Fiind prima de acest gen, lucrarea recenzată nu putea să cuprindă tot complexul de probleme care privesc teoria proceselor de turnare. Astfel, n-au fost cuprinse o serie de probleme de mare importanţă : bazele teoretice ale îmbunătăţirii proprietăţilor fizico-mecanice ale amestecurilor de formare prin adaosuri mici de săruri, ale modificării aliajelor de turnare etc. O parte însemnată din materialul cuprins în lucrare prezintă un caracter pur experimental, încă negeneralizat. Unele probleme expuse sînt încă discutabile, reprezentînd părerea autorului.

Lucrarea este scrisă la un înalt nivel ştiinţific şi este destinată inginerilor metalurgi, cercetătorilor şi cadrelor didactice care lucrează în domeniul turnării metalelor şi aliajelor.

L. Sofroni

С. И. ГУБКИН, *Пластическая деформация металлов.* **II.** *Физико-химическая теория пластичности* (Deformaţia plastică a metalelor. **II.** Teoria fizico-chimică a plasticităţii). Металлургиздат, Москва, 1960.

Volumul al doilea al lucrării capitale a lui S. I. Gubkin *Deformarea plastică a metalelor*, este consacrat în întregime unor concepte noi în legătură cu noţiunea de plasticitate, bazate pe influenţa factorilor fizico-chimici asupra diferitelor mecanisme de deformare.

Conform definiţiei dată de Gubkin, deformaţia plastică este un proces fizico-chimic, în care rolul conducător aparţine autodifuziei şi difuziei direcţionate sub acţiunea unei stări de tensiune care provoacă schimbarea formei geometrice a metalului luat în considerare. Schimbarea ireversibilă a formei corpului deformat, nu este decît un efect mecanic care doar *însoţeşte* deformaţia plastică.

Compoziția chimică a materialului considerat este factorul primordial, care după G u b k i n hotărăște caracterul ruperii corpului policristalin, cînd domeniul plastic este depășit.

Influența forțelor de frecare care acționează pe zona de despărțire dintre unealta de prelucrare și metalul deformat poate fi apreciată mult mai just în comparație cu teoriile clasice pe baza studiului fizico-chimic a fenomenelor superficiale.

Pornind de la aceste considerente, se indică o serie de relații existente între compoziția chimică a metalului deformat și variația indicilor plasticității.

În primul capitol al volumului se expun condițiile de bază ale desfășurării procesului de deformație plastică pornindu-se de la ideile mai sus-amintite. Merită de subliniat tratarea originală a unor chestiuni de cea mai mare importanță teoretică și practică, cum ar fi de pildă raportul dintre deformația plastică și anizotropia proprietăților mecanice ale corpului deformat, transformări de fază sub acțiunea deformației plastice, efectul termic produs la deformație, deformarea plastică în apropierea punctului de fuziune etc.

În cel de-al doilea capitol se expun principalele criterii de apreciere a plasticității metalelor și aliajelor metalice inclusiv noul criteriu al deformabilității, propus pentru prima oară în 1946 de către G u b k i n. Diagrama stării fizico-mecanice (care se bazează pe aceste noi teorii) leagă intensitatea stării de deformare de tensiunile normale maxime de întindere (ruperea materialului sub acțiunea tensiunilor de întindere, fiind considerată ca un caz general și principal al ruperii). Merită de relevat faptul că drept consecință a acestor cercetări teoretice se examinează amănunțit o problemă de cea mai mare însemnătate practică, cum ar fi sporirea capacității de deformare a diferite materiale metalice (dintre care unele pînă nu de mult considerate ca eminamente fragile nedeformabile) prin modificarea schemei de tensiuni, sau printr-o anumită variație a compoziției chimice.

În sfîrșit, în ultimul capitol se face o analiză amănunțită a condițiilor de frecare și a altor factori care acționează pe suprafața de contact dintre metal și scula prelucrătoare.

În legătură cu aceasta, trebuie de subliniat o clasificare originală a curbelor tensiune-deformație, în funcție de natura mecanismului de ecruisare în diferite condiții de deformare plastică, presupunînd că tensiunile critice intervin numai pentru o stare determinată a metalului.

În ansamblu, acest al doilea volum aduce noi puncte de vedere asupra unui domeniu relativ slab cunoscut, cum este plasticitatea în general (și cea a substanței metalice în particular), fiind prima încercare din literatura mondială de a aplica principiile chimiei fizice în studiul stării plastice a materialelor metalice.

R. Fischgold

С. И. ГУБКИН, *Пластическая деформация металлов.* **III.** *Теория пластической обработки металлов.* (Deformația plastică a metalelor. **III.** Teoria prelucrării plastice a metalelor). Металлургиздат, Москва, 1960.

Cel de-al treilea volum și ultimul din lucrarea capitală a lui S. I. G u b k i n, continuă în bună măsură aplicarea teoriei fizico-chimice la deformația plastică a metalelor. Astfel, se arată importanța teoriei fizico-chimice a plasticității și a teoriei prelucrării plastice, ca instrumente de lucru pentru dezvoltarea științei metalelor mai ales în ceea ce privește structura și comportarea la deformare a aliajelor metalice. În legătură directă cu aceasta, se fac unele precizări deosebit de interesante privind teoria fluajului, a refractarității aliajelor, a oboselii etc.

Se arată astfel noi mijloace de studiere în procesul de deformaţie plastică a diferite tipuri de legături chimice, în timpul procesului existînd anumite legităţi cărora li se supun încălcările şi restabilirile diferitelor tipuri de legături chimice. Diferite transformări în stare solidă care au loc la metale şi aliaje ar putea fi cu succes analizate tocmai din acest punct de vedere.

În baza acestor date teoretice, autorul a încercat o sintetizare a metodelor generale de calcul pentru tensiunile de lucru (cap. II) şi stabilirea regimurilor procesului de prelucrare a metalelor prin deformaţii plastice (cap. III).

Metodele bine cunoscute pentru calculul tensiunilor de lucru (în cazul schimbării formei corpului prin prelucrare plastică) sînt supuse unei analize amănunţite, din care reiese o serie de serioase neajunsuri ale acestora. Din datele prezentate în lucrare, rezultă că aplicarea fizico-chimiei în probleme de plasticitate a materialelor metalice, duce la elaborarea unor metode mai corecte de studiere a legilor care guvernează repartiţia frecării de contact şi a rezistenţei la deformaţie. Marile succese dobîndite de teoria mecanico-matematică a plasticităţii, nu pot duce ele singure la soluţionarea problemelor legate de definirea valorii tensiunilor de deformare, dacă nu se face reunirea acesteia cu teoria fizico-chimică a plasticităţii, care singură poate da o apreciere privind variaţia proprietăţilor fizice, mecanice şi plastice ale metalului deformat în funcţie de compoziţie chimică, structură şi starea de tensiuni aplicată.

O nouă clasificare a proceselor de deformare plastică a metalelor şi aliajelor metalice este prezentată în continuare, cu indicaţii generale privind criteriile de adoptare a unuia sau altuia, în funcţie de necesităţile dictate de tehnologie. Se dă atenţie deosebită diagramelor temperatură-coeficient de deformabilitate, care în baza unei îndelungate experienţe a autorului şi a şcolii formate de el, pot uşura mult calculele inginereşti în forjare, laminare, extruziune, trefilare, atît sub raportul aprecierii eforturilor de deformare a principalelor valori ale proprietăţilor plastice, cît şi a regimului termic optim premergător deformării.

Monografia se încheie cu o scurtă prezentare a bazelor teoriei tăierii metalelor, care admite unele laturi comune cu teoria generală a plasticităţii (este vorba îndeosebi de rolul forţelor de frecare pe suprafeţele de desprindere a aşchiei, de starea fizico-mecanică a focarului deformaţiei prin aşchiere, regimul termo-mecanic de tăiere etc.).

Prin tratarea deosebit de cuprinzătoare a unor probleme atît de vaste şi de complicate precum şi prin înaltul ei grad de originalitate în ceea ce priveşte structura teoretică a cărţii, monografia lui G u b k i n se impune atenţiei cercetătorilor şi inginerilor metalurgişti şi mecanici.

R. Fischgold

Arc3 STAS 795—49

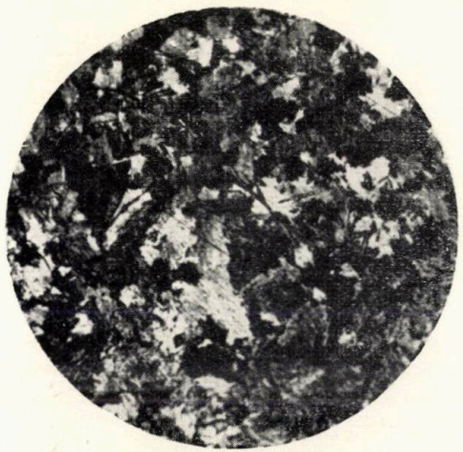
Compoziţia STAS

C	Mn	Si	S	P
0,55 - 0,65	1,15 - 1,50	1,15 - 1,50	max 0,040	max 0,040

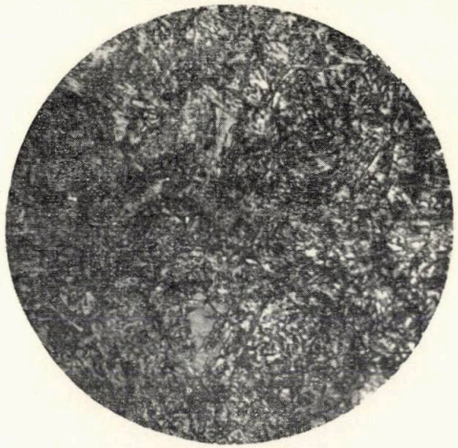
Oţelul studiat :

Mod de elaborare : cuptor electric bazic
Stare iniţială : recopt la 1 150°C.
Puncte de transformare : $Ac_1 = 732°C$; $Ac_3 = 757°C$; $M_s = 225°C$.

MICROGRAFII DUPĂ CĂLIREA IZOTERMĂ (×500)

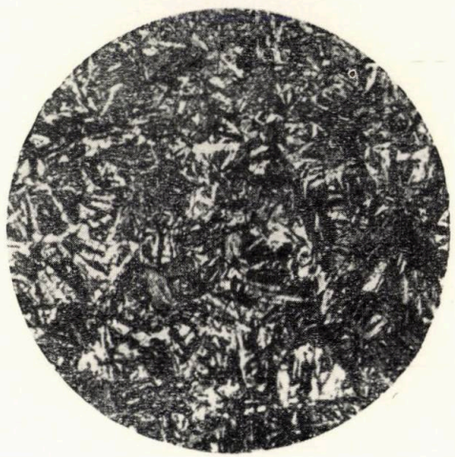


15 min la 500°C



2 h la 450°C

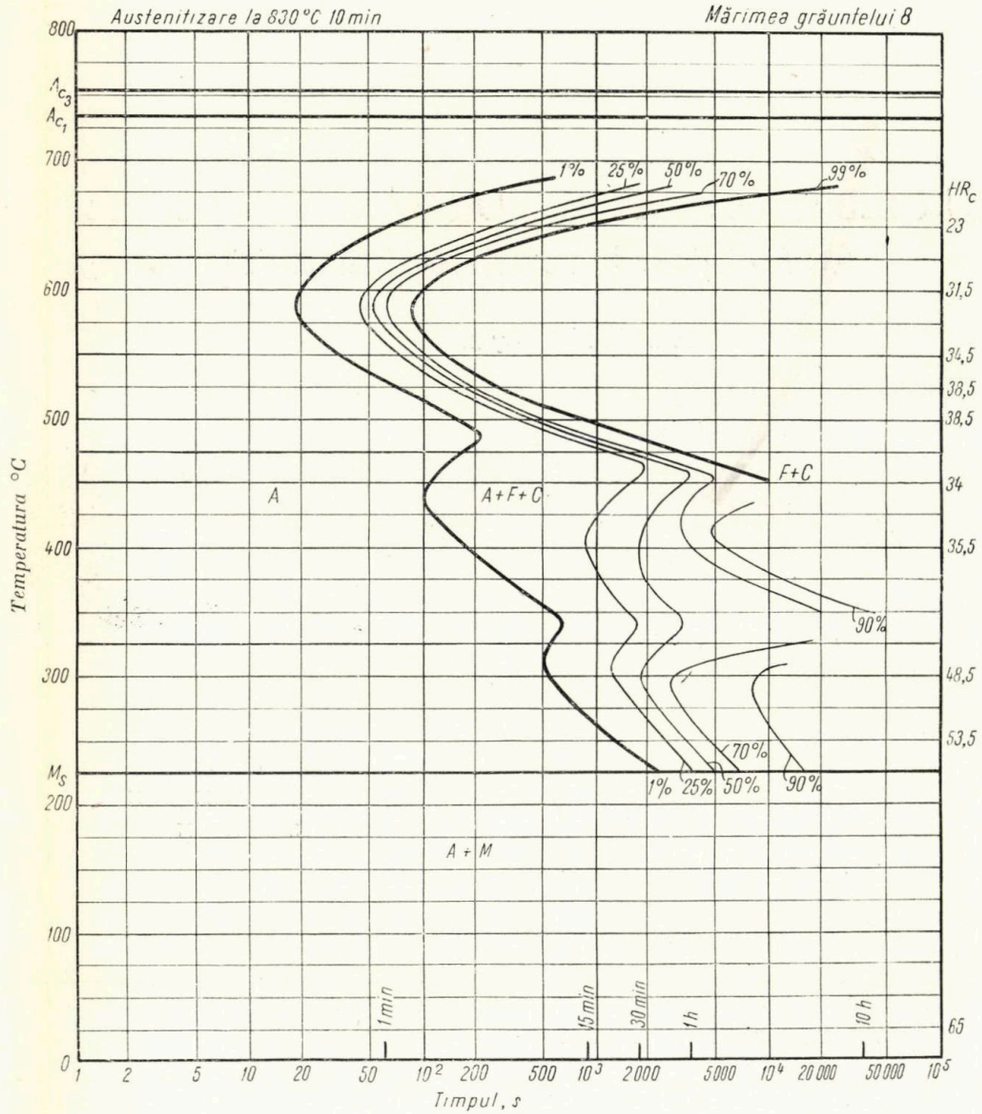
3 h la 337°C



2 h la 300°C

Arc3 STAS 795—49

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu
0,65	1,50	1,58	0,032	0,020	0,04	0,04	0,10



CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE AL ACADEMIEI R.P.R.

CURBELE DE TRANSFORMĂRI IZOTERME ALE OȚELURILOR ROMÎNEȘTI

Planșa Nr. 3 — OȚEL ARC3

Determinări experimentale :
B. ROTENSTEIN
N. DRĂGAN

„STUDII ȘI CERCETĂRI METALURGICE"
VI, 1961 nr. 1

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

KAT

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

2

ANUL VI
1961

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

OROSZ AGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1833

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

2

ANUL VI

1961

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — *redactor responsabil*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; L. SOFRONI; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VI, nr. 2 1961

SUMAR

Pag.

TRAIAN TR. NEGRESCU, Preocupări de viitor în metalurgia fizică . . . 135

METALURGIE FIZICĂ

HANUŠ TUMA şi KAREL LÖBE, Izolarea componenţilor structurali din oţelurile austenitice Cr-Mn-N 151
D. RAŞEEV, Cinetica silicizării oţelurilor carbon 161
A. KATHREIN şi GH. SUCEVEANU, Studiul röntgenografic al stratului sulfizat la oţeluri 171
OVIDIU BOLGIU şi AURELIA DUMITRESCU, Asupra caracterului discontinuu al dilataţiei corpurilor solide 185

METALURGIE EXTRACTIVĂ

AL. LUPU şi L. DRĂGAN, Contribuţii cu privire la natura şi posibilităţile de valorificare a speisului de la uzinele de plumb din regiunea Maramureş 193
IOAN NIEDERKORN, Obţinerea titanului prin reducerea sodiotermică a tetraclorurii de titan 209

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

AL. BRANISKI, Analogiile şi deosebirile cimenturilor de calciu, stronţiu şi bariu 219

RECENZII 241
PUBLICAŢII PRIMITE LA REDACŢIE DIN ALTE ŢĂRI PRIN SCHIMB DIRECT 251

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VI, nº 2 1961

SOMMAIRE

Page

TRAIAN TR. NÉGRESCO, Préoccupations d'avenir dans la métallurgie physique 135

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

HANUŠ TUMA et KAREL LÖBE, Séparation des constituants structuraux des aciers austénitiques Cr-Mn-N 151

D. RAŞEEV, Kinetic of Silicising Carbon Steel 161

A. KATHREIN et GH. SUCEVEANU, Etude rœntgenographique de la couche sulfinisée des aciers 171

OVIDIU BOLGIU et AURELIA DUMITRESCU, Du caractère discontinu de la dilatation des corps solides. 185

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

AL. LUPU et L. DRĂGAN, Contributions à l'étude de la nature et des possibilités de mise en valeur du speiss des usines productrices de plomb de la région de Maramureş. 193

IOAN NIEDERKORN, Obtention du titane par la réduction du tétrachlorure de titane par le sodium 209

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

AL. BRANISKI, Analogies et différences entre les ciments de calcium, de strontium et de baryum 219

COMPTES RENDUS 241

PUBLICATIONS REÇUES À LA RÉDACTION À TITRE D'ÉCHANGE 251

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VI, № 2 1961

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ТРАЯН Т. НЕГРЕСКУ, Будущие проблемы в металловедении . . 135

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

ХАНУС ТУМА и КАРЕЛ ЛОБЕ, Выделение структурных составляющих из аустенитовых сталей Cr-Mn-N 151
Д. РАШЕЕВ, Кинетика силицирования углеродистой стали 161
А. КАТРЕЙН и Г. СУЧЕВЯНУ, Рентгенографическое изучение сульфизированного слоя сталей 171
ОВИДИУ БОЛДЖИУ и АУРЕЛИЯ ДУМИТРЕСКУ, О прерывистом характере скачкообразности расширения твердых тел 185

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

А. ЛУПУ и Л. ДРЭГАН, О природе и возможностях валоризации шпейзы свинцовых заводов района Байя Маре 193
ИОАН НИДЕРКОРН, Получение титана путем натритермического восстановления четыреххлористого титана 209

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

А. БРАНИСКИ, Сходство и различия между кальциевыми, стронциевыми и бариевыми цементами. 219

РЕЦЕНЗИИ 241
КНИГИ И ЖУРНАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ РЕДАКЦИЕЙ ИЗ ДРУГИХ СТРАН ПУТЕМ ПРЯМОГО ОБМЕНА 251

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

PREOCUPĂRI DE VIITOR ÎN METALURGIA FIZICĂ

DE

TRAIAN TR. NEGRESCU

METALURGIA FIZICĂ ÎN FAȚA CERINȚELOR TEHNICII MODERNE

Realizările de dată recentă ale științei și tehnicii arată în mod neîndoios că omenirea a intrat, de la un timp, într-o nouă eră a evoluției sale, era conducerii spațiului. Această nouă etapă a dezvoltării civilizației aduce tehnicienilor de toate specialitățile, o serie de noi probleme, puse de noile mijloace de propulsie și de teleghidare, de noile tipuri de combustibili, reclamate de ele și de izvoarele de energie, nepuse în valoare în niciuna din epocile trecute. Pentru metalurgiști, noile linii de preocupare, ale colegilor lor de celelalte specialități, se traduc prin probleme de materiale metalice, cu proprietăți — și mai ales cu asociații de cîte mai multe proprietăți — de cele mai multe ori foarte pretențioase. Pentru a nu cita decît un singur exemplu, este îndeajuns a se menționa chiar numai faptul că actualele construcții astro- și aeronautice — ca de altfel și instalațiile industriale pentru realizarea bunurilor curente de consum — reclamă, pe zi ce trece, noi varietăți de materiale metalice, capabile să-și păstreze caracteristicile mecanice de rezistență, pînă și la temperaturi extreme, adică fie foarte înalte, fie dimpotrivă foarte joase. Pe de altă parte, se cere ca aceste materiale — sau altele ca ele — alături de proprietățile de ordin mecanic, să întrunească — în același timp și în aceeași masă — o întreagă serie de însușiri fizice — electrice, magnetice, de greutate și de căldură specifică de conductibilitate termică și multe altele — dintre cele mai neobișnuite. Situațiile de acest fel se complică adeseori și prin necesitatea ca aceleași materiale să-și păstreze proprietățile în chestiune și în ambiențele cele mai vătămătoare, ca de pildă față de bombardamentele cu particule infinit mici și de mare viteză, ori față de agresivitatea, pe care o capătă — la temperaturi, sau la presiuni, neobișnuite în trecut — unele dintre gazele și fluidele considerate ca nevătămătoare în condițiile ambianței obișnuite, tuturor acestora adăugîndu-li-se acțiunile corosive exercitate de vaporii metalici și de metalele topite.

Resurse ştiinţifice interne. Progresele, exterm de rapide, realizate în construcţia centralelor de energie nucleară, a navelor, a rachetelor, a sputnicilor şi a tuturor mijloacelor de navigaţie la mari distanţe — şi pe perioade îndelungi de zbor — au necesitat o revizuire generală, în scop de îmbunătăţire, a proprietăţilor tuturor materialelor metalice, a metodelor lor de elaborare şi de prelucrare, precum şi a indicilor şi normelor de proiectare. În adevăr, oricine îşi dă seama astăzi că, printre destul de numeroasele elemente — în marea majoritate, metalice — cuprinse în tabloul clasificării periodice al lui Mendelejev, nu există niciunul care să întrunească în acelaşi timp, nici măcar două dintre însuşirile pe care le cer, în momentul de faţă, necesităţile tehnicii moderne. Deoarece, în definitiv, pentru a face faţă ansamblului acestor cerinţe, ar fi nevoie de un material metalic, al cărui punct de topire să treacă de exemplu de 2 000°C, dar a cărui rezistenţă la rupere — dacă s-ar putea, de ordinul tonelor pe milimetrul pătrat — să fie asociată cu o cît mai bună plasticitate, şi în acelaşi timp cu o greutate specifică cît mai redusă.

În lipsa unui asemenea material, oamenii de ştiinţă s-au străduit să obţină, din metalele mai puţin obişnuite — zirconiul, titanul, niobiul, tantalul, berilul etc. — tot ce au putut scoate, pe baza destul de puţinelor cunoştinţe de care dispuneau cu privire la ele, pe baza studiilor întreprinse asupra lor, în trecutul apropiat, din simpla curiozitate ştiinţifică, din cercetările aşa-zise fundamentale. Puţinele lucruri în adevăr ştiute au putut fi însă amplificate, cu o rapiditate uimitoare, extrapolînd — la probleme şi la materiale noi — cunoştinţele de ordin fundamental cu privire la starea metalică a materiei, cunoştinţe care stau astăzi la baza metalurgiei.

În aşteptarea unor noi rezultate, a unei mai ample cunoaşteri a comportării metalelor considerate pînă aici ca rare şi nefolisibile, în diferitele lor aliaje — dintre care cele mai multe nici nu s-au preparat încă — ştiinţa metalelor a putut totuşi face faţă noilor cerinţe, reîntorcîndu-şi privirile, ca dealtfel în toate împrejurările serioase, către metalele clasice, adică făcînd apel — pentru a spune aşa — la rezervele lor interne. Ea a căutat aşadar să perfecţioneze performanţele materialelor metalice de uz curent, punînd la contribuţie toate mijloacele, de care dispune ştiinţa actuală, în aşteptarea desăvîrşirii altora, mai corespunzătoare.

În adevăr, metalurgia fizică se găseşte astăzi în situaţia de a putea să prevadă şi să calculeze proprietăţile unor materiale metalice, pe care nimeni nu le-a preparat încă, şi să arate drumurile susceptibile de a conduce la elaborarea de noi materiale, care să întrunească cît mai multe dintre proprietăţile cerute de tehnica actuală.

PRINCIPALELE LINII DE GÎNDIRE ÎN METALURGIA FIZICĂ DE ASTĂZI

Încercînd o grupare a imensei multiplicităţi de probleme, pe care le studiază astăzi metalurgia fizică, cu scopul de a îmbunătăţi proprietăţile materialelor metalice şi modul de comportare al acestora, atît la diverse solicitări, cît şi în diferite condiţii de întrebuinţare, se poate spune că preocupările cercetărilor actuale cu privire la materialele metalice — adică

la starea metalică a materiei — se situează pe următoarele linii principale de gîndire :

1. Dezvoltarea teoriei electronice a stării metalice şi împingerea mai departe a cunoştinţelor asupra modului în care legăturile energetice dintre atomii reţelelor cristaline tipic metalice determină proprietăţile de conductibilitate electrică şi termică, cele magnetice şi cele de coeziune, ale materiei metalice.

2. Dezvoltarea teoriei cinetice a transformărilor în stare solidă ale materialelor metalice, în scopul unei cît mai bune fundamentări ştiinţifice a tratamentelor, mecanice şi termice, care permit îmbunătăţirea proprietăţilor — şi asociaţiilor de proprietăţi — ale acelor materiale, precum şi o cît mai aprofundată cunoaştere a stărilor de echilibru — şi în afară de echilibru — ale materiei metalice.

3. Dezvoltarea teoriei difuziei şi a transformărilor în stare solidă, pe baza studiului defectelor reţelelor cristaline ale metalelor, în vederea îmbunătăţirii, atît a calităţilor de rezistenţă mecanică, în condiţii obişnuite, şi la temperaturi extreme, cît şi a tratamentelor de maturare, de cementare etc.

4. Studiul proprietăţilor metalelor de puritate extremă — cu impurităţi în proporţie de ordinul 1 la milion — în vederea cunoaşterii şi eliminării defectelor structurale, pentru îmbunătăţirea calităţilor de rezistenţă mecanică, de plasticitate, de rezistenţă la coroziune etc.

5. Interpretarea rolului suprafeţelor în determinarea proprietăţilor fizice şi mecanice ale materialelor metalice.

Pe fiecare dintre aceste linii de gîndire, se înşiră nenumărate probleme de interes, fie ştiinţific fundamental, fie tehnico-ştiinţific şi reciproc, rezolvarea oricărei probleme — fie ea ştiinţifică, fie de ordin tehnic — le implică, într-o măsură mai mare sau mai mică, pe fiecare din ele.

PUNCTUL CENTRAL AL CONCEPŢIILOR ACTUALE : LEGĂTURA METALICĂ DINTRE ATOMI

Toate liniile de gîndire menţionate mai sus pornesc de la o concepţie fundamentală, deja demult încetăţenită în ştiinţa stării solide a materiei, şi anume aceea a unei distribuţii regulate a atomilor în reţelele cristaline. Completată cu vederi noi asupra naturii legăturilor energetice dintre atomi, această concepţie a dus la rezolvarea problemelor, nu numai de rezistenţă mecanică, dar şi a celor privitoare la celelalte proprietăţi fizice ale materiei metalice, şi în particular a celor de natură termică şi electrică. În deosebi, rezolvarea, pe baze structurale, la nivel atomic, a problemei conductibilităţii electrice, a metalelor şi semimetalelor, este cea care a adus după sine recunoaşterea unei clase de materiale semiconductoare, adică a unora, a căror metalicitate, mai puţin pronunţată, a permis realizările în deobşte cunoscute astăzi, din domeniile electronicii, automatizărilor şi navigaţiei cosmice.

Dar proprietăţile de conductibilitate şi de semiconductibilitate rezultă, nu din structurile atomilor, ci din configuraţiile grupărilor de

atomi, în structurile reticulare ale cristalelor, precum și din natura legăturilor dintre ei. Cu alte cuvinte, proprietățile de semiconductibilitate nu derivă din structura atomilor de germaniu — ori din a celor de siliciu — ci din modul în care acei atomi sînt distribuiți în rețelele cristaline ale elementelor respective, și din natura legăturilor interatomice care asigură stabilitatea acestora.

Pe de altă parte, aceleași linii de gîndire și aceleași concepții fundamentale au condus la interpretarea, pe baze fizice, a cauzelor care determină proprietățile mecanice ale materialelor metalice : rezistență — adică coeziune — duritate, plasticitate, rezilienţă etc. Interpretările despre care este vorba au repercusiuni profunde în multe alte domenii de știință, și în particular în rezistența materialelor. Acestea sînt azi nevoite să renunțe la a considera materia în general — și materia metalică, în special — drept un mediu continuu, cu care gîndirea matematică abstractă poate jongla după voie, desprinzîndu-se de materie. Oricît de îmbietoare ar fi teoriile elasticității și plasticității, atunci cînd este vorba să se treacă la practic, la materie, baza rămîne tot vechea încercare directă din timpul lui Leonardo Da Vinci, făcut pe piese — sau pe epruvete — tăiate din fiece material în parte. A afirma aceste lucruri nu înseamnă nicidecum a nega gîndirea profundă și formulările — deosebit de elegante — ale acelor teorii ; ci revine numai la a sublinia necesitatea ca ele să fie puse într-o mai strînsă legătură cu lumea materială a cristalelor și a atomilor, și la a exprima părerea că instrumentul matematic trebuie utilizat într-un mod mai prielnic decît cel în care se folosește astăzi. Căci, de exemplu, concepția mediului continuu nu a reușit să rezolve problemele de oboseala — sau de fluajul — materialelor, probleme a căror soluție nu poate veni decît din studiile de metalurgie fizică, făcute asupra structurii intime a materiei, la scara rețelelor cristaline și a atomilor.

CONCEPŢII FUNDAMENTALE NOI: IMPERFECŢIUNILE CRISTALELOR REALE

În legătură cu asemenea influențe, este de subliniat faptul că tendința inginerilor mecanici, de a însuși concepții de metalurgie fizică, privitoare la starea metalică a materiei și la regularitatea distribuției atomilor în rețelele cristalelor metalice, începe să se manifeste tocmai în momentul în care, în metalurgia fizică, și-a cucerit un loc definitiv ideea unor imperfecțiuni ale acelei distribuții, adică aceea a defectelor rețelelor cristaline. Această perfecționare a concepției fundamentale privitoare la geometria rețelelor cristaline a provenit din imposibilitatea de a se interpreta fenomenele neelastice — în înțelesul cel mai larg al acestui termen — pe baza vechii concepții, a perfecțiunii rețelelor, în care totul părea că depinde numai de distanțele dintre atomi.

În această ordine de idei, este demn de menționat faptul că, încă de la sfîrșitul secolului XVIII, Coulomb avusese intuiția că amortizarea vibrațiilor trebuie atribuită imperfecțiunilor din metale. Această idee, dezvoltată în mod convenabil, a ajuns astăzi să conducă la concepții de ordin foarte general, și totuși fără să infirme rezultatele lucrărilor lui Navier, ale lui Poisson, sau ale lui Cauchy.

O altă cauză, care a avut un rol decisiv în adoptarea concepției existenței de defecte în structura rețelelor cristaline, a fost constatarea unor mari diferențe între valorile rezistențelor mecanice, calculate pe baze teoretice, și între cele rezultate din determinările directe. Deosebirile de felul acesta sînt de ordinul miilor de ori, motiv care a determinat desfășurarea unui uriaș cuantum de muncă de cercetare teoretică.

S-a ajuns astfel la rezultate strălucite, începînd din momentul în care s-a renunțat la concepția că cristalele ar avea structuri geometrice perfecte, acceptîndu-se în schimb ideea că ele ar fi, dimpotrivă, pline de imperfecțiuni și de defecte. Deși rezultatele de pînă în prezent sînt încă prea proaspete pentru a fi putut conduce la aplicații practice de prima importanță — în afară de domeniul materialelor magnetice și de acela al materialelor semiconductoare — este lesne de prevăzut că ele vor avea repercusiuni considerabile asupra proprietăților de rezistență și plasticitate ale materialelor metalice de mîine.

Renunțîndu-se la concepția de pînă acum, a unei rigidități absolute a corpurilor solide și studiind relațiile dintre deformări și solicitări, s-a ajuns astăzi la un nou și foarte important capitol al mecanicii corpurilor solide, capitol din care teoria elasticității nu mai constituie decît o anumită parte, însă desigur tot atît de importantă ca și în trecut. Noua teorie, împreună cu metodele derivate din ea, au dat însă noi metode pentru calculul solicitărilor din construcții, deschizînd perspective promițătoare teoriei ansamblelor structurale, și aceasta datorită tocmai abandonării concepțiilor cu privire la proporționalitatea dintre solicitări și deformații și la caracterul de reversibilitate al acestora din urmă.

Neregularitățile structurale ale cristalelor metalice. În puține cuvinte, se poate spune că structurile cristalelor reale se abat — uneori chiar într-o măsură foarte apreciabilă — de la formele geometrice ideale și că aceste abateri sînt desemnate azi prin termenul general de *neregularități structurale.* Din punct de vedere geometric, și ținînd seama de influențele lor asupra proprietăților, aceste defecte se pot clasifica în modul următor :

a. *Poziții atomice vacante*, adică noduri ale rețelelor geometrice, rămase — pentru uu motiv, sau pentru altul — neocupate de niciun atom.

b. *Atomi interstițiali*, adică aflați în poziții intermediare, printre cei așezați în pozițiile atomice normale.

c. *Atomi străini*, adică de naturi diferite decît a metalului de bază, și constituind impurități, fie întîmplătoare, fie într-adins introduse.

d. *Dislocații*, adică deranjamente, care, precum le arată chiar numele, corespund la scara atomică dislocărilor produse de falii și de alunecări, în formațiile geologice.

Concepută, nu prea demult — pe baze exclusiv teoretice — existența tuturor acestor defecte este astăzi dovedită și pe căi experimentale indiscutabile ; iar studiul interacțiunilor lor reciproce a dat interpretări elegante celor mai multe dintre proprietățile corpurilor solide, printre care se numără : valorile vitezelor de difuziune la temperatura obișnuită, cu mult mai mari decît valorile calculate teoretic ; valoarea foarte scăzută a rezistențelor mecanice ale metalelor față de valorile teoretice ; tendința,

surprinzătoare din punctul de vedere al termodinamicii statistice, pe care o au atomii din cristalele de soluții solide de a se concentra în anumite porțiuni ale acestora ș.a.m.d.

Mobilitatea excepțională a pozițiilor atomice vacante — și mai ales aceea a cuplelor formate din cîte o poziție atomică vacantă și un atom interstițial — a condus astăzi la concluzia că cuplele de acest fel sînt cei mai importanți dintre factorii care determină fenomenele de difuziune. În același timp, dislocațiile sînt considerate drept cauze fundamentale ale susceptibilităților de deformare plastică și ale rezistențelor mecanice în general.

Tendința actuală este dealtfel de a conjuga influențele acestor două serii de defecte, adică de a admite că creșterea vitezelor de difuziune în soluțiile solide este influențată și de dislocații, și tot așa că sporirile de rezistențe mecanice sînt de atribuit și interacțiunilor dintre dislocații și pozițiilor atomice vacante. Este chiar foarte probabil că, pe această cale, se va ajunge să se interpreteze fizic influențele transformărilor structurale asupra comportărilor metalelor față de solicitările mecanice și, reciproc, influențele solicitărilor mecanice asupra modificărilor structurale.

Posibilitățile și limitările instrumentului matematic. În legătură cu progresele metalurgiei, este de observat că tehnica de producere a conductorilor electrici și a materialelor magnetice a realizat progrese uriașe, pe baza interpretărilor date azi modului de mișcare a electronilor în masa metalelor și interacțiunilor dintre magneții elementari, adică al celor dintre spinuri. Amîndouă sînt ceea ce se chiamă fenomene cooperative, în sensul că în ele se cumulează acțiunile unui mare număr de particule, identice între ele. Fiecare din aceste particule se află într-un anumit sistem de relații cu toate celelalte, și nu numai cu una singură, care s-ar găsi la un moment dat în imediata ei vecinătate. Este vorba așadar de o problemă matematică de corp multiplu; iar acțiunea mutuală dintre particulele de acest fel face deocamdată imposibil orice calcul teoretic, altcum decît pe baza de ipoteze simplificatoare.

Așa, de exemplu, studiul fenomenelor de supraconductibilitate se resimte foarte mult de pe urma acestei situații. Același lucru este de spus în problemele magnetismului și ale celor mai multe dintre fenomenele privitoare la corpurile solide, corpuri în care elementele care acționează mutual, unele asupra altora, nu sînt izolate, ci fac parte din ansambluri mai vaste, de care sînt legate prin relații multiple.

În cazul gazelor diluate, a fost destul de ușor odinioară să se considere acțiunile mutuale dintre particule ca fiind niște ciocniri independente, între atomi — sau molecule — fără sarcini electrice; de unde și succesul timpuriu al teoriei cinetice a gazelor. Același lucru nu s-ar putea face însă și pentru gazele alcătuite din ioni, purtători de sarcini electrice. Deși ionilor li se pot atribui niște forme spațiale destul de bine delimitate, domeniul de influență al cîmpurilor lor electrostatice este foarte larg, ceea ce implică o interacțiune mutuală permanentă între fiece ion și foarte mulți alții.

Studiul teoretic al problemelor de acest fel se începe, astăzi, abordînd mai întîi problema modului de comportare al unei particule izolate, ca de

exemplu, aceea a mişcării unui electron liber într-un cîmp electric exterior. Cu alte cuvinte, se încearcă — pentru simplificare — a se înlocui acţiunea, permanentă şi continuă, a ansamblului celorlalte particule, prin aceea a unui cîmp mediu, care ar influenţa acea particulă, considerată separat. În aceste condiţii, reuşita aproximării care se face, depinde, într-o mare măsură, de care anume dintre membri ansamblului se alege pentru a fi considerat ca izolat de rest şi se tratează în consecinţă.

Pentru a nu vorbi în termeni abstracţi, discuţia ce urmează va fi concentrată numai în jurul cîtorva dintre proprietăţile cerute metalelor şi aliajelor — proprietăţi de ordin, atît fizic, cît şi mecanic — alese dintre numeroasele însuşiri utile pentru practică, pe care le posedă, în cel mai înalt grad, materialele metalice.

PROBLEMELE PROPRIETĂŢILOR ELECTRICE ŞI MAGNETICE

Materialele metalice sînt caracterizate, din cauza însăşi a naturii speciale a stării lor fizice — starea metalică — prin conductibilităţi electrice, de mai multe ori mai mari decît a oricăror altor corpuri solide. Dintre metalele de uz tehnic curent, cuprul şi aluminiul sînt în fruntea listei conductibităţilor. Amîndouă se detaşează cu mult înaintea tuturor celorlalte, astfel încît alegerea între unul sau altul depinde mai ales de factorii de ordin economic şi numai într-o mică măsură de cei tehnici. În legătură cu această problemă, merită o subliniere specială faptul că, în ultimii ani, în Uniunea Sovietică, ca rezultat al unui uriaş cuantum de muncă de cercetare de cea mai înaltă calitate, aluminiul a ajuns să aibă o preponderenţă asupra cuprului pentru construcţia liniilor destinate transportului energiei electrice, sub tensiuni foarte înalte şi la distanţe mari. Cuprul, cu conductibilitatea sa ceva mai ridicată, şi-a menţinut prioritatea în construcţiile de maşini electrice, în care economisirea spaţiului de bobinare joacă un rol de primă importanţă.

Pe consideraţii de ordin fizic — şi anume pe baza faptului că nu se cunoaşte, pînă azi, nici un mijloc pentru îmbunătăţirea conductibilităţii dincolo de aceea a unui cupru de puritate foarte înaintată — pare foarte improbabil ca situaţia actuală să se poată schimba decît foarte puţin în viitor. Este aproape sigur că nu vor putea să apară prea curînd alte metale, cu conductibilităţi comparabile cu a cuprului şi care să fie, în acelaşi timp, tot atît de ieftine.

Este drept că, nu prea demult, s-a agitat în oarecare măsură problema îmbunătăţirii randamentelor maşinilor electrice, prin utilizarea supraconductorilor, într-un moment în care se constatase că anumite materiale prezintă o conductibilitate mult sporită la temperaturi de 1 sau 2 grade Kelvin. S-au făcut atunci numeroase experienţe, pe diferite metale, care au dat loc chiar unor speranţe de îmbunătăţiri, mai ales în momentul în care s-a constatat că, dintre compuşii niobiului, sînt unii care prezintă fenomene de supraconductibilitate, la temperaturi de tranziţie, cu mult mai ridicate decît cele cunoscute pînă atunci, pentru dispariţia completă a rezistivităţii electrice. Totuşi, utilizarea supraconductorilor

la temperatura obișnuită pare puțin probabilă, și aceasta în afară de faptul că densitățile de curent, necesare în majoritatea instalațiilor de forță, sînt atît de mari încît însuși curentul este susceptibil de a distruge, după durate de funcționare destul de scurte, orice supraconductibilitate, prin însăși acțiunea propriului său cîmp magnetic.

Alături de foarte ridicata lor conductibilitate electrică, metalele mai au însă și o conductibilitate termică foarte bună. Amîndouă aceste proprietăți sînt determinate de prezența electronilor liberi, capabili să transporte, atît sarcini electrice, cît și energie termică. Această asociație de proprietăți și-a găsit, în trecut, numeroase aplicații importante, pentru lucrul la temperaturi joase și intermediare, astfel încît este de așteptat ca metalele să fie folosite, în aceleași scopuri, și în viitor. Cît despre întrebuințările de temperaturi înalte și foarte înalte, este bine cunoscut faptul că acolo transferul de căldură se bazează exclusiv pe radiația termică și că aceasta nu depinde de natura materialului întrebuințat.

În domeniul magnetismului, situația este întru cîtva diferită. Dacă, în primele timpuri, feromagnetismul — adică magnetizarea puternică a fost socotit drept o proprietate specifică unui număr redus de metale, astăzi situația nu mai este aceeași. În adevăr, în decursul ultimelor două decenii, au intervenit progrese nebănuite, altădată, cu privire la feromagnetismul feriților metalici. Aceștia reprezintă astăzi o foarte cuprinzătoare clasă de materiale sintetice, rezultate din sinterizarea oxizilor metalici, materiale a căror conductibilitate electrică poate fi redusă în același timp pînă aproape de zero.

Cu chipul acesta, feriții metalici sinterizați sînt deosebit de valoroși, pentru numeroase aplicații în înaltă frecvență, unde trebuie evitați curenții induși și pierderile de energie. Întregul domeniu acesta este azi în curs de foarte rapidă dezvoltare, ceea ce permite prevederea unor mari progrese în viitorul apropiat.

De asemenea, nu este prea depărtat, în timp, momentul în care și-a făcut apariția un alt mare progres în domeniul aliajelor pentru magneți permanenți, și anume realizarea unor aliaje, fie turnate, fie sinterizate, și care sînt caracterizate, atît printr-un flux magnetic ridicat, cît și printr-o mare forță coercitivă. Aliajele de acest fel înlocuiesc astăzi adeseori magneții mari consumatori de putere, care se utilizau altădată.

Oricît de importante ar fi aceste noi produse, principalul consum de materiale cu proprietăți magnetice privește, totuși în continuare, astăzi ca și în trecut, tabla silicioasă pentru sîmburii de fier ai aparaturii electrice. Cele ce se petrec chiar în momentul de față duc la concluzia că acest material își va menține poziția dominantă, pe care o are azi, încă mult timp de aici înainte, dat fiind că curenții electrici de joasă frecvență vor mai rămîne încă multă vreme principalul mijloc de distribuție pentru energia electrică, și aceasta chiar și în epoca la care energia nucleară va trece pe primul plan. Ceea ce pare probabil este numai că se va reuși să se mai reducă ceva din pierderile de energie din sîmburii transformatoarelor, fie pe cale de aliere, fie prin tratamente termomecanice adecvate și în special prin realizarea de orientări preferate, adică de table ai căror grăunți să prezinte o direcție de magnetizare lesnicioasă.

PROBLEMA ÎMBUNĂTĂȚIRII CARACTERISTICILOR DE PLASTICITATE

Cel mai important dintre domeniile de utilizare ale materialelor metalice este construcția de mașini, în cel mai larg înțeles al acestui termen. Acest domeniu este atît de vast, încît discuția ce urmează nu se va putea referi decît numai la cîteva probleme tipice, alese ca exemple dintre foarte multe altele.

Cele mai interesante dintre proprietățile mecanice ale materialelor metalice sînt rezistența și plasticitatea — adică, cu un cuvînt, tenacitatea. În istoria omenirii, arta de a utiliza împreună aceste proprietăți pentru a obține unelte de lucru, de diferite feluri, datează din cele mai vechi timpuri. Astăzi, se poate spune că factorul preponderent, în determinarea atît de importantelor utilizări pe care le au metalele, este posibilitatea de a stăpîni rezistența și plasticitatea, făcîndu-le să varieze, în mod reproductibil, între limite foarte largi.

Pentru cele mai multe dintre aplicațiile de ordin practic ale materialelor metalice — ca de exemplu, pentru vehiculele de tot felul — rezistențele lor pe unitatea de greutate reprezintă factorul care face ca metalele să ocupe primul loc, practic fără concurența oricăror altora, în construcțiile de mașini.

Pe de altă parte însă, plasticitatea este și ea o proprietate a materialelor metalice, care joacă un rol covîrșitor, nu numai din punctul de vedere al întrebuințării pieselor deja fabricate, ci și din acela al realizării și prelucrării acestora, și aceasta mai ales în procesele bazate pe deformări plastice la rece. Dovadă este faptul că cea mai de seamă dintre caracteristicile producției industriale a timpurilor actuale este aceea că un număr tot mai mare de piese și de produse se fabrică astăzi prin stanțare și prin presare adîncă, din tablă, din benzi, sau din sîrme.

Deformări plastice, alunecări și dislocații. Calea pe care s-a ajuns în momentul de față la o interpretare științifică acceptabilă a deformărilor plastice a fost lungă și grea. Este de la sine înțeles că mai rămîne încă o bună distanță de parcurs, pînă la limpezirea deplină a fenomenelor practice. Totuși, în decursul ultimelor cîteva decenii, s-a reușit ca majoritatea lor să fie explicate, cu ajutorul teoriei dislocațiilor; iar experiențele și aplicațiile recente ale teoriei sînt, pe cît de remarcabile, tot pe atît de promițătoare. Schițate în cîteva cuvinte, principalele concluzii, care au marcat etapele succesive ale teoriei dislocațiilor, au fost următoarele:

a) Dislocațiile, ca defecte ale rețelelor cristaline, sînt mobile și, în anumite împrejurări, se grupează în masa cristalelor, formînd rețele tridimensionale de dislocații.

b) Deformările plastice constau din alunecări, ale unor porțiuni din cristalele metalice, față de restul masei acestora. Alunecările au loc de-a lungul unor plane de mare densitate atomică. Mecanismul lor poate fi asimilat, în oarecare măsură, cu mișcarea unei omizi, sau cu aceea a unui covor întins pe o podea, dar care ar prezenta o cută, adică o ondulație. Cuta se poate deplasa, fie într-o direcție, fie în cealaltă, schimbîndu-și poziția, pe măsură ce covorul se netezește. Dar, pentru ca covorul

să-şi continue deplasarea, este necesar ca însăşi mişcarea lui să genereze alte cute noi.

c) Întreaga cută, sau o parte din ea, se înţepeneşte uneori în anumite obstacole şi aceasta reduce ceva din plasticitatea materialului. În reţelele cristalelor metalice, obstacole de acest fel sînt atomii străini şi particulele de faze precipitate, care produc în acelaşi timp durificări ale materialului.

d) Interferenţele dintre dislocaţii, chiar dacă acestea se deplasează în plane atomice diferite, produc noi alunecări, în direcţii perpendiculare pe planele lor de alunecare, şi astfel iau naştere acumulări de noi obstacole, care accentuează durificarea prin ecruisare.

e) În sfîrşit, acumulările de obstacole se elimină prin tratamente de recoacere, care dau loc la fenomene de restaurare şi la recristalizări.

Faţă de stadiul actual al teoriei dislocaţiilor, se poate prevedea că progresele ei, din viitorul apropiat, vor permite metalurgiei fizice să stabilească tehnologii de lucru, bazate pe deformări plastice, prin alunecări de mai mare amploare şi mai rapide. De asemenea, este de prevăzut că ele vor stimula punerea la punct a unor materiale mai potrivite decît cele utilizate acum. Este de presupus că, în marea lor majoritate, acele materiale, nu vor fi decît tot cele folosite în mod curent astăzi şi, alături de ele, cîteva altele noi, considerate în prezent ca metale rare.

Lămurirea acestei păreri necesită însă unele precizări asupra materialelor de la care se poate aştepta o asemenea sporire de plasticitate, pentru că ar putea să se pară, la prima vedere, ca ea să rezulte dintr-o îmbunătăţire a unora dintre materialele nemetalice de sinteză, care se produc astăzi pe o scară foarte întinsă, dar care n-au totuşi rezistenţe apropiate de ale metalelor. Este de observat totuşi că alunecările lesnicioase nu intervin decît în cele mai simple dintre reţelele de atomi, care sînt tocmai acelea ale metalelor. Natura colectivă a legăturii metalice, care face ca atomii să fie menţinuţi în poziţiile lor, din nodurile reţelelor, prin acţiunea unitară a norului electronilor de conducţie, face ca acest fel de legătură să nu prezinte caractere direcţionale.

Prin urmare, revenind la analogia cu covorul, aceasta înseamnă că cuta trebuie să se poată deplasa cu cît mai multă uşurinţă. Spre deosebire de legăturile metalice, cele covalente, care predomină în cazul materialelor nemetalice, sînt direcţionale, din care cauză majoritatea cristalelor de origină minerală opun rezistenţe cu mult mai mari la deplasările dislocaţiilor. Mai mult încă, metalele cu reţele cubice — şi în special cele cubice cu feţe centrate — prezintă un foarte mare număr de plane atomice de uşoară alunecare, toate echivalente între ele, din acest punct de vedere, însă cu orientări diferite. De aici rezultă posibilitatea unor acomodări ale susceptibilităţilor de deformare plastică, în cazul cristalelor şi agregatelor metalice policristaline, care sînt toate blocurile şi piesele metalice industriale.

Pe de altă parte, acelaşi fenomen permite şi durificări — adică ecruisări sau, cum se spune astăzi, consolidări — apreciabile, cu ocazia deformărilor, şi anume prin blocarea alunecărilor. Această proprietate, care nu poate aparţine materialelor organice de sinteză, se bazează, la metale, pe acelaşi mecanism ca şi în cazul foiţelor de grafit : în planul

fiecărei foițe, atomii de carbon sînt legați între ei prin legături covalente, foarte direcționale, astfel încît plasticitatea fiecărei foițe este nulă. În schimb, între diferitele foițe succesive, legăturile nu se opun alunecărilor elementare, din care cauză grafitul poate juca pînă și rolul de lubrifiant.

Este de remarcat, în trecere, faptul că, cu cît gradul de simetrie al unei rețele cristaline este mai mic, cu atît numărul direcțiilor de mare plasticitate este și el mai redus, fără însă ca plasticitatea în direcțiile respective să fie mai mică. Explicația dată acestui fenomen pe baza naturii legăturilor dintre atomii metalici, nu este întru totul mulțumitoare. Pe de altă parte, bazele fizice ale plasticității se studiază astăzi pe cristale ionice, de clorură de sodiu de exemplu. În felul acesta, în ceea ce privește materialele foarte plastice — fie chiar numai într-o singură direcție — surprizele, deși puțin probabile, nu sînt totuși cu desăvîrșire excluse, și aceasta mai ales dacă se ia în considerare plasticitatea masivelor de sare, care, în decursul epocilor geologice trecute, au putut străbate, deformîndu-se, pachete de strate de alte roci, cu grosimi de ordinul miilor de metri.

Cele discutate pînă aici se referă în special la plasticitatea la rece. Pentru utilizările de mare amploare, ale materialelor metalice, susceptibilitatea lor de deformare la cald este cel puțin tot atît de importantă. Acest domeniu este însă atît de vast, încît nu poate fi examinat aici decît sub unul sau două aspecte mai importante. Una dintre caracteristicile cele mai de seamă ale materiei în stare metalică, este aceea că, cu excepția schimbărilor de formă exterioară, efectele deformărilor plastice la cald se elimină pe măsură ce deformarea progresează și acesta datorită rearanjărilor interne. Restaurarea însușirilor celor mai utile pentru practică, ale materialelor metalice, rezultă tocmai din foarte ușoara reversibilitate a transformărilor, pe care ele le suferă în stare solidă. Această reversibilitate stă la baza susceptibilității lor de a fi tratate termic și, în oarecare măsură, chiar a aceleia de a fi sudate. Sînt îndeobște cunoscute marile progrese realizate în aplicațiile recente ale sudării, astfel încît se pot prevedea de pe acum avantajele care vor decurge din sudabilitatea oricăruia din noile materiale metalice ale viitorului.

PROBLEMELE ÎMBUNĂTĂȚIRII CARACTERISTICILOR DE REZISTENȚĂ ȘI DURITATE

Problema materialelor durificabile prin ecruisare. Durificarea materialelor metalice prin ecruisare este rezultatul formării — pe calea deformărilor plastice — a unor rețele tridimensionale de dislocații, care se blochează unele pe celelalte, provocînd astfel și o creștere de rezistență mecanică — sau, cum se mai spune, o consolidare a materialului.

Energia înmagazinată prin deformarea plastică, face ca materialele ecruisate să se afle într-o stare instabilă. Prin urmare, pentru ca durificarea prin ecruisare să poată deveni interesantă, din punct de vedere practic industrial, este necesar ca aliajele respective să prezinte, în același timp, și posibilitatea unei blocări a fenomenelor de difuziune, căci numai în acest mod se poate evita intervenția fenomenelor de resta-

urare, acestea putîndu-şi exercita uneori influenţele chiar şi la temperaturi oarecum joase.

Cele mai bune rezultate se obţin cu soluţiile solide care conţin elemente de aliere capabile să blocheze poziţiile atomice vacante, asigurînd astfel stabilitatea structurală.

Elementele de aliere folosite trebuie însă să blocheze în acelaşi timp şi dislocaţiile care, dacă migrează în zonele distorsionate, pot provoca reduceri ale energiei elastice înmagazinate. Totuşi, nu sînt de aşteptat prea multe progrese din aplicarea practică a acestor concepţii, dat fiind că tipurile cele mai interesante de asemenea aliaje sînt deja cunoscute din datele experimentale stabilite pentru metalele clasice, şi aceasta înainte chiar de a se fi putut interpreta bazele fizice ale fenomenului.

Numai introducerea de metale noi, fie ca metale de bază, fie ca elemente dizolvate, ar mai putea aduce unele perfecţionări ale performanţelor deja realizate, lucru care nu pare totuşi să aibă prea mulţi sorţi de reuşită.

În adevăr proporţiile elementelor de aliere introduse în soluţiile solide nu pot depăşi anumite limite; deoarece atunci ele s-ar concentra către periferiile grăunţilor, diminuînd astfel foarte mult rezistenţa la coroziune, chiar dacă ar provoca precipitări efective de faze noi.

Un exemplu tipic de acest fel este acela al aliajelor de aluminiu cu magneziu, foarte întrebuinţate astăzi, în stare ecruisată, din cauză că, în cazul lor se poate menţine, în stare de soluţie solidă în aluminiu, o proporţie de magneziu de pînă la 15%. Aceasta permite să se împingă la maximum avantajele care derivă din blocarea dislocaţiilor şi poziţiilor atomice vacante. Totuşi pentru a nu se diminua prea mult rezistenţa la coroziune şi stabilitatea structurală dorită, nu se recomandă să se treacă de 5% magneziu.

Problema măririi rezistenţelor prin tratamente termice. Se cunosc azi numeroase aliaje care au proprietatea de a menţine în stare de soluţie, prin răciri rapide, proporţii de elemente dizolvate, cu mult mai mari decît cele solubile la temperatura obişnuită. Prin hipercălirea unor asemenea materiale, urmată de reveniri judicios făcute, se pot realiza — cel puţin pentru unele dintre ele — durificări însoţite de îmbunătăţiri sensibile ale caracteristicilor mecanice, datorită unei redistribuiri a atomilor soluţiei solide.

Grupul cel mai reprezentativ de aliaje de acest fel este al celor din seria Al-Cu, fără însă a se ajunge la o interpretare satisfăcătoare a fenomenelor, decît după folosirea unor metode perfecţionate de analiză radiocristalografică.

Pe baza celor ce se cunosc pînă în prezent, se poate prevedea pentru viitor, că concluziile deduse din studiul problemei hipercălirii aliajelor mai sus menţionate, se vor extinde foarte mult şi în domeniul hipercălirii aşa-ziselor superaliaje. Această extindere pune însă probleme foarte serioase, prin faptul că, în materialele hipercălite — şi deci alcătuite din cristale de soluţii solide suprasaturate — solicitările mecanice provoacă, de cele mai multe ori, precipitări ale fazelor dizolvate. Fenomenele acestea

au repercusiuni directe asupra comportării materialelor în chestiune, atît din punctul de vedere al prelucrărilor prin aşchiere, cît şi la fluaj.

Rezultatele, foarte favorabile, realizate în domeniul aliajelor uşoare, prin punerea la punct a duraluminurilor (Al-Cu-Mg-Mn) obişnuite şi a celor cu zinc şi crom, se datoresc efectelor însumate ale mai multor cauze diferite. Dintre acestea, blocarea dislocaţiilor în timpul încălzirilor — sub influenţa cuprului, manganului şi cromului — contribuie la împiedicarea ecruisajului şi deci la menţinerea unor structuri favorabile, chiar şi în cazul materialelor supuse la deformări plastice.

Studii recente asupra comportării poziţiilor atomice vacante, în cursul diferitelor prelucrări, ori tratamente, au pus în evidenţă covîrşitoarea influenţă a acestora asupra rezultatelor obţinute în practica industrială. Chiar dacă, cu privire la aceste fenomene, n-ar fi de aşteptat rezultatele practice pe care le-a dat, nu prea de mult, descoperirea fenomenelor de maturare — adică de îmbătrînirea artificială a aliajelor de aluminiu hipercălite — este de prevăzut apariţia, de pe urma lor, a unor noi clase de aliaje, mai puţin susceptibile decît cele de azi, de a se durifica prin aşchiere şi totuşi cu mai bune stabilităţi dimensionale.

Problema materialelor rezistente la fluaj. Pentru îmbunătăţirea condiţiilor de comportare la fluaj, activitatea actuală de cercetare, din domeniul metalurgiei fizice, se concentrează mai ales asupra tratamentelor susceptibile de a mări cît mai mult stabilitatea la temperaturile înalte, a obstacolelor care blochează deplasările dislocaţiilor. Într-o mare măsură, această luptă se dă împotriva fenomenelor de difuzie, care sînt contracarate de oricare din factorii susceptibili de a produce durificări, cum ar fi de exemplu, atomii străini în reţele, precipitările de faze noi şi ecruisajul. Un mecanism susceptibil de a împiedica deplasările dislocaţiilor — şi care prezintă un oarecare caracter de noutate — este cel care intervine în sinterizarea pulberilor de aluminiu, ai căror grăunţi au fost supuşi unui anumit grad de oxidare superficială. Metalurgia fizică se întreabă astăzi dacă nu s-ar putea imagina, pentru acelaşi mod de lucru, unele variante susceptibile de a fi aplicate şi altor metale, şi în special celor cu puncte de topire foarte înalte.

În legătură cu aceste probleme, care urmăresc să împiedice deplasările dislocaţiilor, s-a pus, de-altfel, în vremea din urmă, întrebarea dacă nu s-ar putea împiedica însăşi formarea de dislocaţii, cu alte cuvinte dacă nu s-ar putea produce metale care să nu conţină dislocaţii de loc sau în care acestea să nu ia naştere nici chiar atunci cînd materialul ar fi supus unor solicitări foarte mari. O asemenea posibilitate a fost pusă în evidenţă, în mod foarte limpede, cu ocazia experienţelor spectaculoase, făcute în cursul ultimelor ani pe aşa-numitele fir de mustaţă (whiskers) metalice. Este vorba de nişte firişoare metalice foarte fine, constînd adeseori din monocristale, a căror creştere este provocată prin anumite tehnici de lucru adecvate.

În absenţa dislocaţiilor, limitele elastice la întindere, ale unor asemenea filamente metalice, devin pur şi simplu fantastice. Firele de fier, de exemplu, s-au comportat elastic pînă la lungiri de 5%, ceea ce denotă

că rezistențele lor la întindere sînt de ordinul tonelor pe milimetrul patrat, adică de circa 50 de ori mai mult decît cele mai bune rezistențe la întindere cunoscute astăzi.

În fața acestor constatări, atît de surprinzătoare, s-a născut întrebarea dacă proprietățile astfel determinate sînt sau nu susceptibile de a fi folosite în viitor în scopuri practice, cu alte cuvinte dacă s-ar putea obține metale, sub forma unor blocuri, ori a unor piese mari, lipsite de dislocații. Răpunsul la întrebările de acest fel este categoric afirmativ și aceasta pe considerația că dislocațiile corespund unor distribuții atomice instabile din punct de vedere termodinamic. Dacă ele n-ar exista, metalele ar fi cu mult mai stabile, și ar avea energii libere mai mici, ceea ce arată că, în principiu, dislocațiile vor putea fi cîndva îndepărtate din materialele metalice prin niște tratamente adecvate.

Problemele de acest fel aduc însă după sine altele și anume pe cele privitoare la calitățile suprafețelor; iar acestea trebuie rezolvate înainte de a se putea fabrica piese metalice, de rezistență extremă, care să aibă forma unor sîrme împletite din firișoare metalice. Suprefețele acestui fel de cabluri vor trebui însă protejate în mod special împotriva acțiunilor de zgîriere și de roadere.

În legătură cu această problemă, se pare că presupusa lipsă de dislocații a firelor de mustață metalice — dacă nu cumva dislocații vor fi existînd, însă blocate — se datorește faptului că diametrele lor sînt foarte mici, În adevăr, s-ar putea ca, din această cauză, zonele din imediata vecinătate a unei dislocații incipiente să nu poată furniza plusul de energie necesar dezvoltării acesteia. În aceste condiții, problema stabilității dislocațiilor incipiente ar avea o oarecare asemănare cu aceea a stabilității nucleelor de cristalizare, pe care o pun în general toate procesele de germinare și creștere.

În încheierea acestei discuții asupra acestei probleme, este de subliniat faptul că, pe zi ce trece, industria construcțiilor de mașini dă o atenție mai mare calităților de suprafață ale pieselor metalice. Aceste calități joacă un rol foarte important, din punctul de vedere al proprietăților mecanice, rol care justifică atît eforturile depuse în prezent, pentru a se obține suprafețe de calitate, prin laminarea la rece, cît de altfel și grija cu care se controlează atmosferele cuptoarelor, precum și toate tratamentele de durificare superficială, inclusiv diferitele procese de cementare.

Este știut de altfel că oboseala pieselor metalice depinde într-o măsură considerabilă de starea suprafețelor. Prin urmare, alături de problema unor materiale cu rezistențe comparabile și a mustăților metalice, se pune și aceea a stării de finisare a suprafețelor.

ROLUL CERCETĂRILOR FUNDAMENTALE ÎN METALURGIA FIZICĂ

Puținele probleme care au putut fi schițate în cele de mai sus, pun în evidență legătura, deosebit de strînsă, dintre problemele practice ale producției și dintre preocupările teoriei stării metalice a materiei. Cerce-

tările din acest domeniu prezintă astăzi un spectru foarte larg, spectru care se extinde de la experiențe de laborator de genul celor din instituțiile de învățămînt și de la interpretările fenomenelor pe baza unor imagini și modele plastice, pînă la încercări în instalații pilot.

În legătură cu rolul materialelor metalice în viitor, este indispensabil ca acest spectru să fie continuu și să prezinte cît mai mare intensitate în toate regiunile sale. Țările lagărului socialist cheltuiesc anual pentru cercetări, sume care nu trebuie folosite numai pentru studiul unor probleme de interes restrîns, ori prea imediat. Capătul spectrului, care nu permite avantaje practice imediate este considerat prea adesea ca avînd un caracter pur academic, destinat să satisfacă numai curiozitatea naturală a omului.

Experiența arată însă că înțelepciunea unei asemenea atitudini este cel puțin dubioasă. Acum, nu prea demult, cînd oamenii de știință erau preocupați de cauzele care fac ca electronii metalelor să ceară atît de puțină căldură pentru ca aceste materiale să-și ridice temperatura, sau de cele ce fac ca electronii să sufere, în cîmpurile magnetice, devieri de sens contrar celor așteptate, aceste chestiuni păreau să aibă prea puțină contingență cu problemele producției. Totuși, cercetarea perseverentă a cauzelor acestor fenomene a condus la marea dezvoltare de astăzi a materialelor semiconductoare.

Tot așa, astăzi cînd studiile cristalografice cu ajutorul razelor X au condus la o imagină plastică a structurii metalelor, capabilă să reziste la solicitări mecanice de sute de ori mai mari decît cele realizate practic, acest lucru ar putea să pară că n-ar avea prea mare importanță pentru construcțiile de mașini.

De aceea, probabil că cercetările de metalurgie fizică vor trebui să dea la iveală ceva mai mult decît niște filamente metalice aproape invizibile, pentru a reuși să convingă lumea că rezistența corpurilor solide aproape perfecte prezintă pentru viitorul tehnicii un interes practic neasemănat mai mare decît cel pur teoretic.

Catedra de metalurgie fizică,
Institutul politehnic, București

Primit la redacție la 1 decembrie 1960

IZOLAREA COMPONENȚILOR STRUCTURALI DIN OȚELURILE AUSTENITICE Cr-Mn-N

DE

HANUŠ TUMA și KAREL LÖBE *)

INTRODUCERE

Pentru izolarea constituenților, și anume : a carburilor, azoturilor, fazelor intermetalice etc. din oțeluri și aliaje nu se cunoaște o metodă universală. Metoda de izolare trebuie adaptată pentru fiecare material în parte ; aceasta datorită solubilităților diferite ale materialelor. Ca exemplu servesc oțelurile slab aliate în cazul cărora izolarea se face mai bine în mediu neutru sau slab acid ; se lucrează cel mai bine cu intensități joase (0,1 A/cm^2). În timpul lucrului se răcește electrodul deoarece la temperaturi joase influența electrolitului asupra izolatului propriu-zis este mai mică. În cazul oțelurilor aliate cu crom metoda de izolare trebuie schimbată. Pentru aceste oțeluri în literatură se indică două metode diferite [1] : *1*) folosirea unui electrolit puternic acid (de ex. 5% HCl) cu sau fără răcire și intensitatea de curent redusă ; *2*) întrebuințarea unui electrolit mai puțin acid (de ex. electroliții care conțin citrați cu un pH nr. 4), și o intensitate mai mare de curent (pînă la 1 A/cm^2 suprafață de probă). În urma unei degajări puternice de căldură electrolitul se încălzește și necesită o răcire intensă ; aceasta se face cel mai bine prin circularea electrolitului printr-un refrigerent.

În electroliții slab acizi și intensitate de curent mică, oțelurile aliate cu crom nu se dizolvă sau în cel mai bun caz se produce o atacare locală și neregulată.

În Institutul de stat pentru cercetarea materialelor și tehnologie în urma lucrărilor efectuate s-a considerat că menținerea proprietăților mecanice la temperaturi înalte se datorește stabilității structurale, întrucît se presupune că la structura constantă vom avea și proprietăți mecanice

*) Institutul de stat pentru cercetarea materialelor și tehnologie, Praga.

constante. Stabilitatea structurii s-a urmărit cu ajutorul izolării constituenţilor şi examinarea acestora. La izolarea constituenţilor din oţelurile Cr-Mn-N, metoda folosind un electrolit de citraţi s-a dovedit necorespunzătoare, deoarece la întrebuinţarea acestei metode, izolatul conţine afară de carburi şi cantităţi mari de cristale mixte sau era alcătuit numai din acestea. Din acest motiv pentru izolarea componenţilor acestor oţeluri era necesară punerea la punct a unei noi metode.

Cercetarea diferitelor metode de izolare s-a efectuat pe un oţel recopt 300 ore la 700°C cu următoarea compoziţie chimică :

%C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	N
0,10	15,50,	0,24	0,028	0,011	0,18	17,80	0,50	0,30

la care nu s-a putut presupune că ar exista componenţi structurali prea fini. După compoziţia chimică oţelul trebuie să conţină o carbură de crom complexă cu formula $M_{23}C_6$ şi eventual o nitrură de crom (Cr_2N) sau faza σ.

CONDIŢIILE DE IZOLARE

În toate încercările de izolare efectuate la Institutul de stat pentru cercetarea materialelor şi tehnologie s-a folosit un electrolit cu pH redus între 1 şi 4 [2], [3]. Aceşti electroliţi conţin acid citric cu un adaos de clorură de sodiu, pH lor se aduce cu ajutorul hidroxidului de sodiu la valoarea dorită.

Pentru eliminarea pericolului de pasivizare a cromului s-au făcut încercări de izolare folosind o soluţie de acid clorhidric cu un eventual adaos de alcool.

Precum reiese din tabela 1, izolările s-au efectuat folosind intensităţi de curent diferite.

După cum s-a specificat mai sus în toate cazurile izolatul conţine cantităţi mari de cristale mixte nedizolvate. Din această cauză s-a încercat folosirea altor soluţii, ca acid sulfuric şi acid fosforic. S-a putut constata că probele din oţel Cr-Mn-N se dizolvă în soluţiile de acid sulfuric şi fără folosirea curentului.

În cazul folosirii curentului, la anod se produce o oxidare a cromului la acid cromic şi astfel se formează o soluţie puternic oxidantă, pe cînd fără curent cromul intră în soluţie ca crom trivalent cu degajare de hidrogen. În primul caz datorită reacţiei oxidante se produce un atac mai puternic asupra izolatului pe cînd în mediul reducător izolatul rămîne uşor neatacat.

Afară de încercările de izolare, s-a cercetat şi comportarea oţelului la dizolvarea electrolitică cu ajutorul potenţiostatului. Curba potenţiostatică a materiei de bază în acid hipocloros este situată la o valoare foarte joasă a potenţialului iar aliura curbei este foarte abruptă (fig. 1, curba 1*a*). La valori mai mari ale potenţialului curba îşi păstrează în linii mari aliura (curba 2-a din fig. 1). Conform rezultatelor obţinute în condiţiile arătate mai sus izolarea este posibilă.

În mod asemănător se prezintă şi curbele materialelor de bază (1*b*) şi a izolatului (2*b*) folosind un electrolit care conţine citraţi şi NaCl.

Tabela 1

Rezultatele obținute la izolarea componenților în condiții de lucru diferite

Electrolit (soluție)	Condiții	Rezultat
5% citrat de Na+2,5 NaCl, pH=4	0°C 0,02A/cm²	Resturi metalice amestecate cu pulbere neagră de carburi
	40°C 1A/cm²	Resturi metalice grobe Rtg : austenită (γ)
5% acid citric+2,5% NaCl în 0,5 NHCl, pH = 1	0°C 0,02 A/cm²	Resturi metalice cu pulbere neagră de carburi
	40°C, 1A/cm²	Resturi metalice
5% citrat de Na+2,5% în alcool 1 :1	30°C, 0,5 A/cm²	Precipitat negru voluminos hidroxizi
5% HCl	0°C 0,02/A/cm²	Resturi metalice cu pulbere neagră de carburi
5% HCl în alcool 1 : 1	0°C 0,02 A/cm²	i d e m
5% HCl în alcool	0°C 0,02 A/cm²	1,28% carburi negre. Resturi metalice grobe separate mecanic. Rtg : $M_{23}C_6+\gamma$
5% HCl, alcool	40°C 1 A/cm²	Atacarea grobă a probei. Rtg : $\gamma+M_{23}C_6$
H_2SO_4 1 : 1	40°C, 10 min fără curent	2,02% pulbere neagră de carburi Rtg : $M_{23}C_6$
1 :4	,,	2,42% izolat. Rtg : $M_{23}C_6$
1 : 6	,,	Dizolvare înceată Rtg : $M_{23}C_6 + \gamma$
1 : 9	,,	Dizolvare f. înceată Rtg : $\gamma + M_{23}C_6$

Rtg ; = röntgenografic

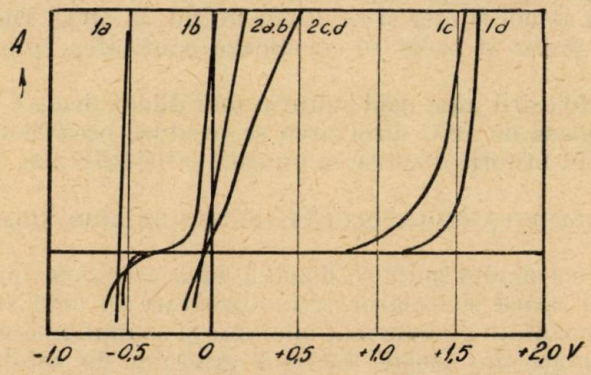


Fig. 1. — Curba potențiostatică a materialului de bază (*1*) și a izolatului (*2*) în *a*. — 5% HCl ; *b*. — 5% citrat de sodiu și 2,5% NaCl, pH = 4 ; *c*. — 5% citrat de sodiu și 2,5% Na_2SO_4, pH = 4 ; *d* — 5% citrat de sodiu și 2,5% Na_2HPO_4, pH = 4.

Curba 2*b* se suprapune cu curba 1*b*. În soluţiile care conţin adausuri de Na_2SO_4 sau $NaHPO_4$ (curba 1*c* şi *d* ca şi 2*c* şi d) după curbele potenţiostatice izolarea nu poate să reuşească.

Cantitatea mare a materialului de bază în izolat se datoreşte faptului că dizolvarea cu ajutorul curentului se produce cu preponderenţă la marginea grăunţilor. Astfel, se eliberează grăunţii mici austenitici şi se desprind de probă înainte de dizolvare. Deoarece electrolitul aproape neutru nu dizolvă cristalele mixte fără ajutorul curentului, acestea rămîn în izolat. Această presupunere se confirmă cu ajutorul determinărilor metalografice (fig. 2 şi 3). La oţeluri care nu conţin azot se produce o precipitare la marginea grăunţilor unde se dezvoltă faza nouă care în comparaţie cu cristalul mixt este mai puţin solubil în electrolit şi prezintă o rezistenţă electrică mai mare.

În cazul oţelului cercetat însă se produce o precipitare de carburi şi azoturi cu preponderenţă în interiorul cristalelor austenitice, marginile rămînînd libere şi deci mai uşor atacabile. Aceste presupuneri au fost confirmate de tendinţa spre o coroziune intercristalină accentuată pe care o prezintă aceste oţeluri, mai ales acele cu conţinutul de carbon mai mare de 0,7 %.

În urma acestor determinări s-a ajuns la concluzia că aceste materiale se sfărîmă în adevăratul sens al cuvîntului sub acţiunea curentului şi ca la izolarea componenţilor este necesar să se folosească o metodă la care cristalul mixt se dizolvă integral fără curent.

Prima lucrare constă în găsirea condiţiilor optime pentru dizolvarea cristalelor mixte. Dintr-un mare număr de încercări s-a elaborat următoarea metodă de lucru : proba cîntărită (de ex. jumătatea din proba de rezilienţă cu colţurile rotunjite), se aşază pentru 10 minute într-o soluţie de acid sulfuric 1 : 4 încălzită la 40°C. În general, ajung 50 ml de soluţie. În acest timp 2—3 g de metal se dizolvă cu o degajare puternică de hidrogen. După aceea se scoate proba din soluţie şi deoarece dizolvarea s-a făcut în pahare de centrifugă se introduce paharul cu soluţie în centrifugă şi se centrifughează. După centrifugare se decantează soluţia se spală izolatul cu apă alcool şi eter şi se usucă în vid, la 50°C. Din diferenţa de greutate între proba şi izolat se calculează cantitatea totală a izolatului în procente.

În cazul folosirii unui acid sulfuric mai diluat decît 1 : 4 şi la o temperatură mai joasă de 40°C dizolvarea se produce prea lent, de asemenea în soluţii de acid fosforic dizolvarea nu este satisfăcătoare.

STABILITATEA IZOLATULUI ÎN SOLUŢII DE ACID SULFURIC

Cu toate că acidul sulfuric dizolvă bine cristalele mixte trebuie să presupunem că atacă şi izolatul. Prin dizolvare în acid sulfuric nu s-ar obţine numai rezultate globale mai mici dar şi schimbarea raportului diferiţilor constituenţi din izolat datorită gradului de solubilitate diferit.

Pentru aprecierea acţiunii acidului sulfuric asupra izolatului, s-au făcut încercări de stabilitate la concentraţia amintită şi temperatura de 20 şi 40°C.

Determinările au fost făcute după indicaţiile literaturii [2].

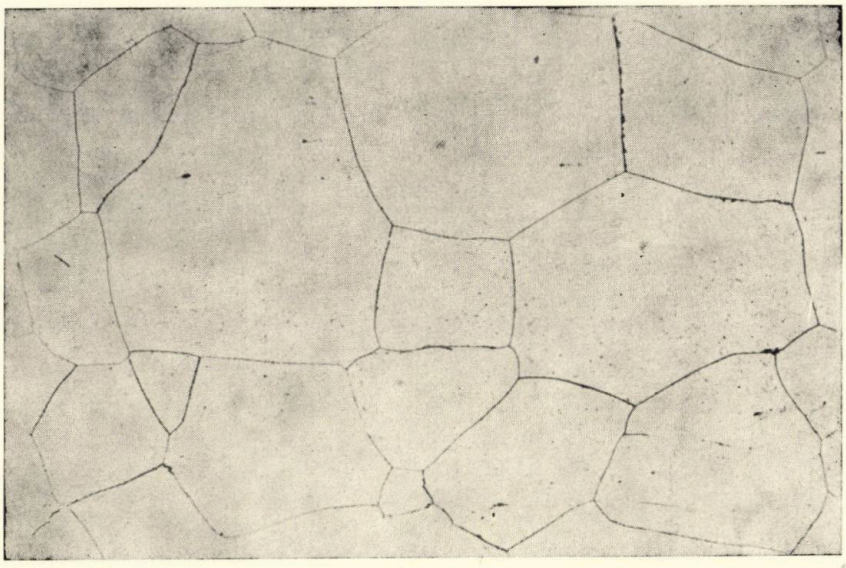


Fig. 2. — Constituenții materialului după recoacere la 1050°C (2h) apă.

Fig. 3. — Structura materialului după 700°C/5 000 ore, conținînd cantități mari de M_{23} C_6 și Cr_2N.

Se întăresc 0,2 g din izolat într-un creuzet filtrant de sticlă (Fritte C. 4). Creuzetul se așază într-un pahar și izolatul se acoperă cu acid sulfuric preîncălzit la temperatura de lucru. Paharul se introduce într-un termostat unde se menține timp de 30 de minute. După acest timp se filtrează acidul sulfuric și se prelucrează izolatul după indicațiile date la izolarea propriu-zisă. Din diferențele de greutate s-au calculat pierderile de izolat (tabela 2). În comparație cu cei mai mulți electroliți care

Tabela 2

Rezultatele determinărilor de stabilitate (pierderea în greutate) în procente a diferitelor carburi ale unui izolat în H_2SO_4 1 : 4 la 20 și 40°C. Pentru comparație sînt date și rezultatele determinărilor de stabilitate în electroliți care conțin citrați și 5/HCl [2]

Carbid (Izolat)	H_2SO_4 20°C	1 : 4 40°C	5% sek. naturiumcitrat + 2,5% NaCl, 40°C	5% HCl 40°C
Fe_3C	0,58	4,25	0,98	2,22
Cr_7C_3	0,05	0,08	0,05	0,05
$Cr_{23}C_6$	0,05	0,09	0,05	0,05
MoC	0,30	0,58	0,42	0,65
TiC	0,05	0,06	0,05	0,05
VC	1,35	3,80	0,65	0,90
Izolat	1,08	1,85	0,71	1,60

conțin citrați pierderile în acid sulfuric sînt mai mari. În toate cazurile cresc pierderile în greutate cu temperatura. Cele mai mari pierderi se constată la carbura de fier (Fe_3C) pe cînd pierderile la carbura de crom sînt relativ foarte mici.

Concomitent cu carburile s-a examinat și un izolant obținut prin dizolvare electrolitică din soluții cu citrați și la care părțile metalice mai mari au fost îndepărtate. Pierderea în greutate relativ ridicată se datorește în primul rînd separării insuficiente a cristalului mixt. Prin urmare o să aibă loc o pierdere și în timpul izolării numai că aceasta va fi mai mică decît pierderea la determinarea stabilității datorită timpului mai scurt.

În urma încercărilor făcute se pare că metoda propusă ar fi cea mai potrivită pentru separarea constituenților oțelurilor Cr-Mn-N în cazul absenței carburii de fier (Fe_3C); această carbură nu a putut fi identificată la nici o probă, prezența ei fiind puțin probabilă datorită conținutului ridicat de crom.

Pierderi mai mari pot avea loc și în cazul prezenței vanadiului. Comportarea azoturii de crom nu a fost cercetată, dar se poate presupune că se comportă asemănător cu carbura de crom.

DETERMINAREA STABILITĂȚII STRUCTURII OȚELURILOR Cr-Mn-N

Probele deformate de oțel Cr-Mn-N au fost recoapte la temperatura de 1050°C timp de o oră și răcite în aer. Cu această recoacere s-a putut obține o redizolvare a constituenților separați în timpul turnării. O serie

din aceste probe recoapte au fost introduse într-un cuptor la 650°C, altele la 700 și 800 °C. După 5, 50, 300, 1 000 și 5 000 de ore s-a scos cîte o probă din cuptor și s-a efectuat separarea constituenților. Izolatul a fost cercetat röntgenografic iar compoziția a fost stabilită microanalitic.

Precum reiese și din lucrările anterioare [4], [5], [6] din schimbarea structurii se pot trage concluzii asupra variației proprietăților mecanice.

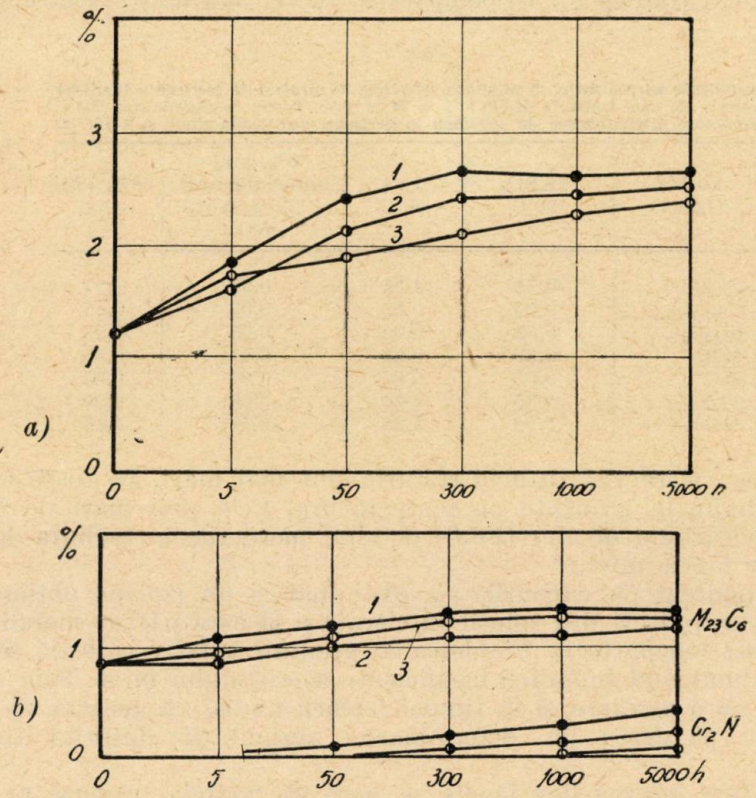


Fig. 4. — Schimbarea structurii în timpul recoacerii îndelungate. 1*a*-cantitatea totală a izolatului; 1*b*-conținutul în $M_{23}C_6$ și Cr_2N în material în funcție de timpul de recoacere. Curba *1*-la 800°C, *2*-la 700°C și *3*-la 650 °C.

Cantitatea de izolat este redată în figura 4*a*. Se constată că la început cantitatea izolatului crește rapid, și îndeosebi la 700—800°C devine aproape constantă după primele 300 de ore. După cantitatea izolatului s-ar putea presupune că nu mai are loc nici o schimbare de structură după acest timp.

S-a stabilit însă pe cale röntgenografică și chimică că schimbări de structură mai au loc și după 5 000 de ore de recoacere (fig. 4*b*). Schimbările de structură survenite în timpul recoacerii se pot caracteriza în felul următor :

După o recoacere la temperatura înaltă materialul are o structură austenitică (fig. 2) și conține numai o cantitate foarte mică de carburi complexe de tipul $M_{26}C_6$ în care M reprezintă Cr, Fe și Mo.

La temperaturi de recoacere mijlocii se separă la început mai multe carburi în funcție de temperatură și anume : la 650°C mai încet la 800°C mai repede.

După separarea unei cantități anumite de carburi începe separarea azoturii de crom (Cr_2N) a cărei cantitate crește cu temperatura și cu

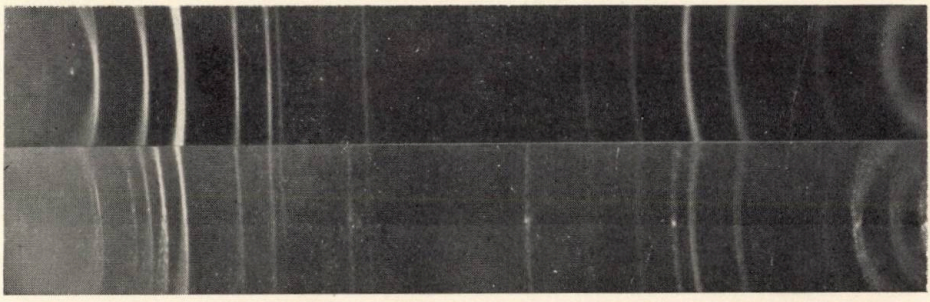


Fig. 5. — Röntgenogramele izolatului. *4a* — după 1050°C/2 ore apă se văd numai liniile carburii $M_{23}C_6$; *4b* — după 5 000 ore la 700°C se mai adaugă și liniile nitrurii de crom Cr_2N

timpul. Structura probei cu azotura separată se poate vedea în figura 3. Determinările röntgenografice înainte și după recoacere dovedesc separarea unei mari cantități de nitrură de Cr (fig. 5). Cantitatea de nitrură de crom mereu crescîndă după o recoacere mai îndelungată dovedește că starea de echilibru a tuturor constituenților se atinge numai foarte încet. În consecință, materialul indicat care a fost elaborat ca oțel refractar nu poate fi recomandat spre a fi folosit mai mult timp la temperaturile cercetate.

Astfel, de exemplu separarea nitrurilor a avut ca urmare scăderea rezilienței pînă la 1/20 din valoarea inițială.

CONCLUZII

Izolarea componenților din oțeluri austenitice Cr-Mn-N nu se poate efectua electrolitic ca în mod obișnuit, deoarece în acest caz izolatul conține cantități mari de cristale mixte.

Pentru izolarea componenților structurali se recomandă o metodă care se bazează pe solubilitatea mare a acestor oțeluri în acid sulfuric.

După metoda propusă se supune dizolvării o probă cîntărită a materialului de cercetat timp de zece minute în acid sulfuric 1 : 4 încălzit la 40°C.

După acest timp se scoate proba din soluție și izolatul se separă de soluție cu ajutorul unei centrifuge, se spală cu apă, alcool și eter și se usucă la 50°C în vid. Deoarece acidul sulfuric este un agent foarte agresiv trebuie să admitem pierderi de izolat care nu depășesc 2 %.

Metoda folosită nu se poate aplica în cazul carburii de fier sau în prezența vanadiului.

Cu ajutorul acestei metode s-a determinat stabilitatea structurală a unui oțel austenitic Cr-Mn-N. În prima fază de menținere a oțelului un timp îndelungat la 650, 700 şi 800°C, s-a constatat separarea carburii complexe de crom ($M_{23}C_6$) (M înseamnă Cr, Fe şi Mo). După un timp de recoacere mai lung (peste 300 de ore 650°C şi sub 50 ore şi 800°C) se separă nitrura de crom. Separarea nitrurii de crom nu este completă nici după o recoacere de 5 000 de ore. Prin separarea nitrurii de crom proprietățile mecanice şi stabilitatea la coroziune scad foarte mult.

Primită la redacție la data de 12 decembrie 1960

ВЫДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ИЗ АУСТЕНИТОВЫХ СТАЛЕЙ Cr-Mn-N

РЕЗЮМЕ

Выделение составляющих из аустенитовых сталей Cr-Mn-N не может быть выполнено, как обычно, электролитическим путем, потому что в этом случае выделенные составляющие содержат большее количество смешанных кристаллов.

Для выделения структурных составляющих рекомендуется метод, основывающийся на большой растворимости этих сталей в серной кислоте.

Согласно предложенному методу взвешенный образец исследуемого материала выдерживается в течение десяти минут в нагретой до 40°C серной кислоте 1 : 4.

После этого промежутка времени образец извлекается из раствора и выделенные составляющие отделяются из раствора при помощи центрифуги, промываются водой, спиртом и эфиром и высушиваются в вакууме при 50°C. Ввиду того, что серная кислота является весьма энергичным травильным реактивом, необходимо допустить потерю выделенных составляющих, доходящую до максимум 2%.

Использованный метод неприменим в случае карбида железа или присутствия ванадия.

При помощи этого метода определялась структурная стабильность аустенитовой стали Cr-Mn-N. В первой фазе продолжительной выдержки стали при 650°, 700° и 800°C было установлено выделение сложного карбида хрома ($M_{23}C_6$), (M означает Cr, Fe и Mo). После продолжительного отжига (более 300 часов при 650°C и менее 50 часов при 800°C) отделялся нитрит хрома. После отделения нитрита хрома резко снижаются механические свойства и коррозионная стойкость.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Потенциостатическая кривая основного материала (1) и выделенных составляющих (2): *a* — 5 % HCl; *b* — 5 % цитрата натрия и 2,5 % NaCl, pH=4; *c* — 5 % цитрата натрия и 2,5 % Na_2SO_4, pH = 4; *d* — 5 % цитрата натрия и 2,5 % Na_2HPO_4, pH = 4.

Рис. 2. — Составляющие материала после отжига при 1050° (2 часа) — вода.

Рис. 3. — Структура материала после 700°/5000 часов, содержащего большие количества $M_{23}C_6$ и Cr_2N.

Рис. 4. — Изменение структуры во время продолжительного отжига. 1*a* — общее количество выделенных составляющих; 1*b* — содержание $M_{23}C_6$ и Cr_2N в материале в зависимости от времени отжига. Кривая 1 — при 800°C, 2 — при 700°C и 3 — при 650°C.

Рис. 5. — Рентгенограммы выделенных составляющих. 4*a* — после 1050°C (2 часа) — вода содержит только линии карбида $M_{23}C_6$; 4*b* — после 5000 часов при 700°C добавляются также линии нитрита хрома Cr_2N.

SÉPARATION DES CONSTITUANTS STRUCTURAUX DES ACIERS AUSTÉNITIQUES Cr-Mn-N

RÉSUMÉ

La séparation des constituants des aciers austénitiques Cr-Mn-N n'est pas possible électrolytiquement, comme à l'ordinaire, car dans ce cas le produit isolé renferme de grandes quantités de cristaux mixtes.

C'est pourquoi les auteurs préconisent une méthode fondée sur la grande solubilité de ces aciers dans l'acide sulfurique.

Selon cette méthode, on soumet à la dissolution un échantillon pesé du matériel en cause, pendant dix minutes, dans l'acide sulfurique 1 : 4 chauffé à 40°C.

Après ce laps de temps, on retire l'échantillon de la solution et la partie isolée en est séparée par centrifugation, lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther et séchée à 50°C dans le vide. Compte tenu que l'acide sulfurique est un agent très actif, on doit admettre que les pertes de produit isolé ne dépassent pas 2 %.

Cette méthode n'est pas applicable au carbure de fer, ni en présence du vanadium.

Elle a permis de déterminer la stabilité structurale d'un acier austénitique Cr-Mn-N. Si on soumet longtemps l'acier à des températures de 650, 700 et 800°C, on constate, pendant la première phase, la séparation du carbure complexe de chrome ($M_{23}C_6$) (M étant du Cr, du Fe ou du Mo). Après un recuit assez prolongé (plus de 300 heures à 650°C, et moins de 50 heures à 800°C), il s'en sépare le nitrure de chrome. Cette séparation est encore incomplète après un recuit de 5000 heures. Les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion diminuent beaucoup avec la séparation du nitrure de chrome.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbe potentiostatique du matériel de base (*1*) et de la partie isolée (*2*) : *a*) dans l'acide chlorhydrique à 5 % ; *b*) dans du citrate de sodium à 5 % renfermant aussi 2,5 % de chlorure de sodium (pH = 4) ; *c*) dans du citrate de sodium à 5 % contenant 2,5 % de Na_2SO_4 (pH = 4) ; *d*) dans du citrate de sodium à 5 % contenant 2,5 % de Na_2HPO_4 (pH = 4).

Fig. 2. — Les constituants du matériel après un recuit à 1 050°C/2 h/eau.

Fig. 3. — Structure du matériel après 5 000 heures, à 700°C ; il y a de grandes quantités de $M_{23}C_6$ et de Cr_2N.

Fig. 4. — Modification de la structure au cours d'un recuit prolongé: 1*a* — la quantité totale de la partie isolée ; 1 *b* — le contenu du matériel en $M_{23}C_6$ et Cr_2N, en fonction de la durée du recuit. Les courbes : *1*, à 800°C ; *2*, à 700°C et *3*, à 650°C.

Fig. 5. — Rœntgenogrammes de la partie isolée : 4*a* — après 1 050°C/2h/eau on ne voit que les raies du carbure $M_{23}C_6$; 4*b* — après 5 000 heures à 700°C il s'y ajoute aussi les raies du nitrure de chrome Cr_2N.

BIBLIOGRAFIE

1. H. TUMA, Chemické listy, *53*, 909 (1959).
2. N. TIETZ, V. TOMAN, H. TUMA, Hutnické listy, *12*, 517 (1957).
3. M. SVOBODA, H. TUMA, O. DUFEK, Sbornik Svumt, 187 (1959).
4. H. TUMA, K. LÖBL, J. JEZEK, Neue Hütte, *2*, 362 (1957).
5. K. LÖBL, J. JEZEK, H. TUMA, Revue de Métallurgie, *56*, 324 (1959).
6. — Neue Hütte, *4*, 46 (1959).

CINETICA SILICIZĂRII OȚELURILOR CARBON

DE

D. RAȘEEV

Cinetica proceselor termodinamice prezintă interes teoretic și practic. Pe această bază se poate stabili o imagine clară a desfășurării lor și se pot prescrie parametrii procesului, în vederea realizării unor cerințe puse de practică.

Silicizarea asigură creșterea rezistenței oțelului la coroziune chimică și electrochimică, la oxidare la temperaturi ridicate și a rezistenței la uzură, mai ales în prezența uleiului [1], [2], [6].

Silicizarea oțelurilor în diferite medii a fost studiată de mai mulți cercetători [1], [2].

Majoritatea autorilor descriu procesul de silicizare ca un proces obișnuit de tratament termochimic, format din procesele elementare de disociere, cu formarea siliciului, adsorbția lui pe suprafața piesei și difuzia în interior.

Stratul silicizat (fig. 1) este format la exterior din Fe_3Si, urmat de soluție solidă cu concentrație variabilă de siliciu în Fe α cu structura de cristale columnare. Stratul silicizat are de obicei porozități. La un strat silicizat gros se formează uneori la o anumită adîncime de suprafața exterioară o zonă poroasă. Sub stratul silicizat structura este perlitică, cu o zonă de trecere spre structura de bază, formată ca urmare a avansării frontului de silicizare și a difuzării carbonului înspre interior.

Aceeași structură a stratului silicizat, cu diferențe neesențiale, se obține în cazul proceselor obișnuite de silicizare în mediu solid, lichid și gazos.

Autorii nu dau explicații satisfăcătoare privind cauza și mecanismul formării porilor.

Explicația dată de A. N. Minchevici [1], că porozitatea se datorește proceselor de grafitizare și a defectării stratului în timpul pregătirii microșlifului, nu poate fi considerată acceptabilă.

Mecanismul procesului de silicizare în mediu gazos, studiat de E. Fitzer [3], [4], nu explică cauza formării stratului poros. Formarea

porilor se poate explica dacă se are în vedere cinetica difuziei în soluţie solidă de substituţie [5].

Cinetica proceselor de silicizare a fost studiată pe baza lucrărilor anterioare executate de autor [6] pentru electrosilicizare şi silicizare în mediu solid granulat.

1. ELECTROSILICIZARE

METODA DE CERCETARE

Silicizarea se face în baia topită formată din $3SiO_2Na_2O + 4{,}7$ NaF. Epruveta se leagă la catod, anodul fiind un electrod de grafit.

Densitatea de curent 0,2 . . .0,6 A/cm^2.

Schema procesului de electrosilicizare este următoarea :

Prin topire SiO_2Na_2O se disociază termic

$$SiO_2Na_2O = Na_2O + SiO_2$$

Prin electroliză

$$Na_2O = \underbrace{2\,Na^+}_{\text{se depune pe catod}} + \underbrace{O^{--}}_{\text{se depune pe anod}}$$

La catod (piesa) cationul Na^+ se uneşte cu un electron, transformîndu-se în atom

$$Na^+ + e = Na$$

O parte se ridică la suprafaţă şi se oxidează, iar altă parte reduce SiO_2

$$4\,Na + SiO_2 = 2\,Na_2O + Si$$

Siliciul depus se adsoarbe pe suprafaţa piesei şi difuzează înspre interior.

Încercările s-au efectuat pe epruvete din oţel OLC 10, STAS 880—49, densitatea de curent 0,6 A/cm^2, temperaturi de 1 000, 1 070, 1 100 şi 1 150°C, durata de silicizare 1 ; 2 ; 3 ; 4 ore. Pentru fiecare punct s-au făcut 2—3 determinări, luîndu-se valori medii.

Structura stratului s-a cercetat şi s-a măsurat microscopic.

REZULTATELE ÎNCERCĂRILOR ŞI CINETICA PROCESULUI

Rezultatele încercărilor date în figura 2 arată că creşterea grosimii stratului silicizat în funcţie de timp τ se încadrează cu destulă precizie în legea parabolică

$$y^2 = 2p\tau. \qquad (1)$$

O astfel de lege de creştere a stratului corespunde creşterii prin difuzare a unui strat monofazic, sau creşterii unui strat cu formare de faze noi, cu respectarea unor anumite condiţii limită [7], [8].

Ultima situaţie corespunde procesului studiat.

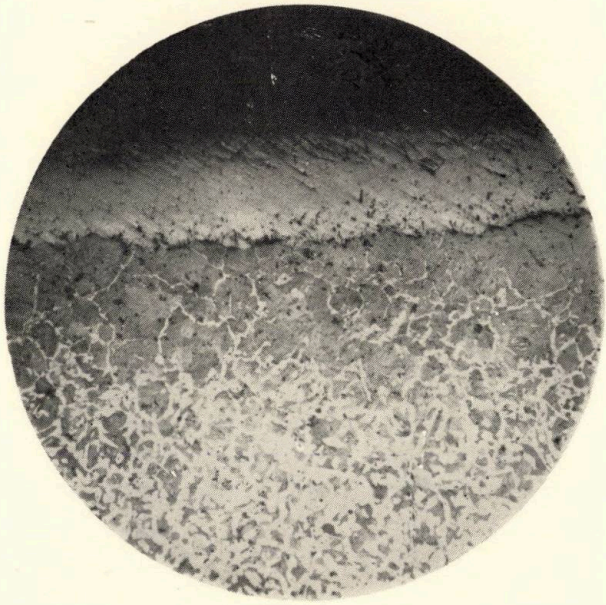


Fig. 1. — Microstructura stratului silicizat. Oţel OLC 10.
Atac nital × 12.

Încercările experimentale efectuate de alți autori [9], [10] au arătat valabilitatea legii parabolice de creștere prin difuzare cu formare de faze noi, în cazul altor tratamente termochimice.

În acest caz, coeficientul de difuzare D poate fi determinat dacă în limitele stratului de difuzare are loc o scădere liniară a concentrației,

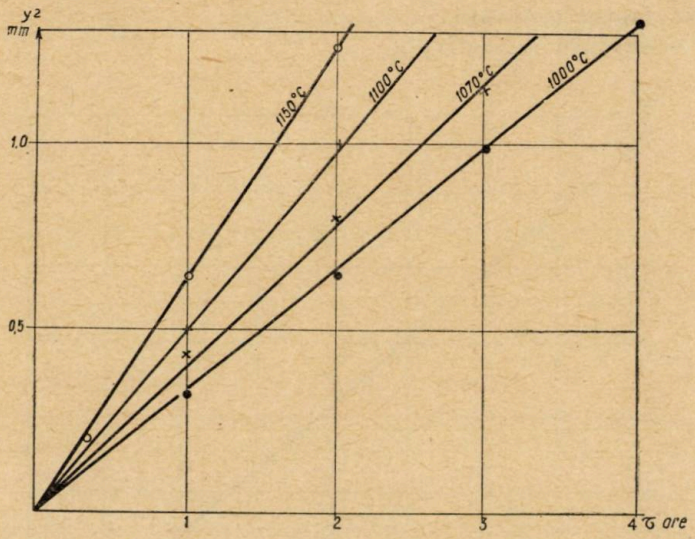


Fig. 2. — Grosimea stratului silicizat, y în funcție de durata de silicizare τ în cazul electrosilicizării la diferite temperaturi t.

iar diferența de concentrație ΔC pe suprafețele de separație a fazelor la temperatura considerată este constantă ($\Delta \cdot C = \text{const.}$). Rezultă

$$D = p \frac{a}{\Delta C},$$

a — coeficient de proporționalitate, avînd diametrul de concentrație.

Parametrul $2p$ ce caracterizează creșterea stratului silicizat poate fi determinat din figura 2 ca tangenta unghiului de înclinație de axa τ. Rezultatele obținute sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Parametrul $2p$ (coeficient de difuzie) în mm²/h

Temperatura		$\frac{1}{T}$	$2p$	ln $2p$
t°C	T			
1 000	1 273	$0{,}78 \cdot 10^{-3}$	0,33	−1,11
1 070	1 343	$0{,}745 \cdot 10^{-3}$	0,39	−0,94
1 100	1 373	$0{,}73 \cdot 10^{-3}$	0,50	−0,69
1 150	1 423	$0{,}70 \cdot 10^{-3}$	0,63	−0,46

Pe baza celor de mai sus rezultă că $2p$ este proporțional cu coeficientul de difuzare D dat de relația

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \tag{2}$$

în care

D_0 — factor constant,
Q — căldura de activare.

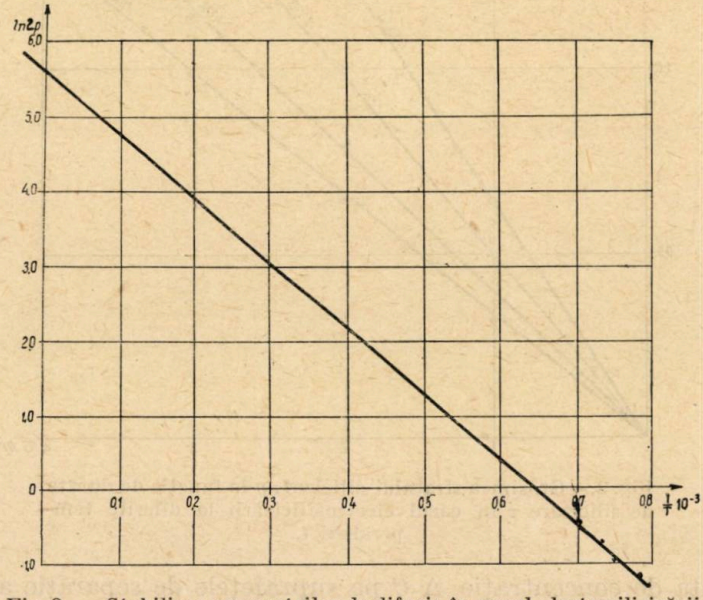


Fig. 3. — Stabilirea parametrilor de difuzie în cazul electrosilicizării.

Reprezentînd în coordonatele semilogaritmice $\ln 2p - \frac{1}{T}$ valorile calculate (tabela 1), unind punctele obținute, rezultă o dreaptă (fig. 3). Folosind metoda obișnuită se calculează căldura de activare Q și factorul D_0 (tabela 2).

Tabela 2

Căldura de activare Q și coeficientul D_0

Căldura de activare Q cal/mol	$\ln D_0$	D_0 $cm^2 s^{-1}$
17 000	5,58	$7,5 \cdot 10^{-4}$

În consecință se obține

$$2p = 7,5 \cdot 10^{-4} e^{-\frac{17\,000}{RT}}. \tag{3}$$

Coeficientul de difuzare D va diferi de $2p$, calculat cu relația (3) prin factorul $\frac{a}{2\Delta C}$. Relațiile obținute permit să calculăm grosimea stratului silicizat în funcție de temperatura T și durata silicizării din

$$y^2 = 7{,}5 \cdot 10^{-4}\, e^{-\frac{17\,000}{RT}} \cdot \tau. \qquad (4)$$

S-a stabilit că în urma electrosilicizării, epruvetele cresc în greutate.

Electrosilicizarea oțelurilor carbon este deci un proces de difuzie, creșterea grosimii stratului pentru oțel OLC fiind dată de relația (4).

Porozitatea stratului poate fi explicată prin mecanismul de difuzie în soluție solidă de substituție de Si în Fe [5]. Porii se formează ca urmare a unei viteze mai mari de difuzie a Si spre interior, față de viteza de difuzie a Fe spre exterior.

2. SILICIZAREA ÎN MEDIU SOLID GRANULAT

METODA DE CERCETARE

Silicizarea s-a făcut într-un amestec de carbură de siliciu cu 5—10 % $FeCl_3$ cristalizat, folosindu-se 1,4—2,8 g amestec/cm² eșantion. Ea se realizează prin intermediul lui $SiCl_4$ ce se formează în urma reacțiilor la temperatură ridicată.

ÎMPACHETARE ÎN CUTII

Încercările s-au făcut pe același oțel OLC 10, STAS 880—49 temperatura silicizării 950—1 200°C, durata pînă la 4 ore.

REZULTATELE ÎNCERCĂRILOR ȘI CINETICA PROCESULUI

Rezultatele încercărilor date în figura 4, arată că creșterea grosimii stratului y în funcție de timp τ, nu se încadrează în legea parabolică. Dacă se are în vedere că silicizarea începe după circa 10—15 min, că uniformizarea temperaturii în cutia de silicizare are loc după circa 40—50 min și se ia în considerație numai dependența între y și τ pentru $\tau \geqslant 60$ min, se constată că această dependență se apropie de cea liniară. Grosimea stratului, ce se obține pentru condițiile echivalente de timp și temperatură, este mai mare ca în cazul electrosilicizării.

Rezultatele și dependențele obținute între creșterea grosimii stratului y și timpul τ (fig. 4 și 2) se pot explica prin aceea că în cazul silicizării în mediul solid granulat predomină silicizarea pe bază de reacție chimică (ce dă dependență liniară între y și τ pentru t = const.) care se desfășoară în paralel cu silicizare prin difuzie (ce dă dependență parabolică între y și τ pentru t const.).

Creșterea stratului silicizat, ca urmare a unei reacții chimice, este confirmată prin pierdere de greutate a epruvetei silicizate și de dependența aproape liniară a creșterii grosimii stratului silicizat y (mm) în funcție de

această pierdere de greutate G (g/cm²) dată cu destulă precizie de relația

$$y = 7{,}5\,G. \tag{5}$$

Silicizarea în mediu solid granulat este deci un proces complex, stratul silicizat obținîndu-se ca urmare a difuziei și reacției chimice.

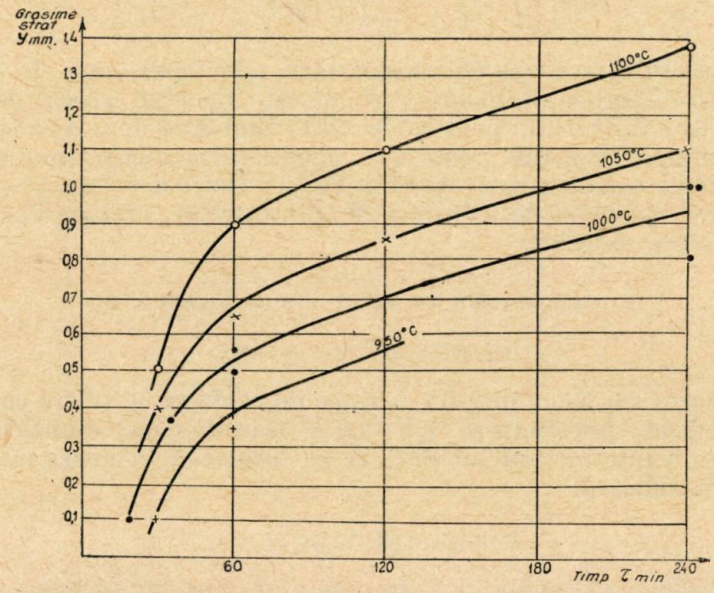


Fig. 4. — Grosimea stratului silicizat y, în funcție de durata de silicizare τ în cazul silicizării în mediul solid granulat la diferite temperaturi t.

3. MECANISMUL PROCESULUI DE SILICIZARE

Ținînd seama de rezultatele încercărilor expuse mai sus și de mecanismul silicizării în mediul gazos [3], [4], se poate accepta următorul mecanism al procesului de silicizare în mediul solid granulat și al silicizării electrolitice. El explică în mod satisfăcător toate particularitățile procesului de silicizare și ale structurilor ce se formează.

1) În cazul silicizării în mediul solid granulat, inițial are loc la suprafața epruvetei o reacție între $SiCl_4$ și cu Fe cu formarea Fe_3Si și FeSi și a produsului volatil secundar $FeCl_2$

$$5\,Fe + SiCl_4 = Fe_3Si + 2FeCl_2 \tag{6}$$

$$Fe_3Si + SiCl_4 = FeSi + 2FeCl_2 \tag{7}$$

Reacțiile fiind exotermice favorizează, mai ales la temperaturi mai joase (1 000°C), transformare eterogenă (atac punctiform).

În cazul silicizării în mediu lichid, Fe_3Si și FeSi se formează ca urmare a reacției directe a Si atomic cu Fe.

2) FeSi format are tendință de a se pune în echilibru cu miezul. Se produce difuzia fierului din interior spre exterior, cu formarea în stratul superficial a suprastructurii Fe_3Si și difuzia siliciului înspre miez.

3) Din diagrama de echilibru Fe-Si rezultă că creșterea procentului de silicizare reduce domeniul γ. La temperatura de silicizare de 950 și 1 150°C structura epruvetei corespunde fazei γ. Atomii de Si ce difuzează din exterior spre interior vor determina creșterea concentrației maxime a Si în faza γ. Cînd în urma difuziei concentrația Si în faza γ va depăși concentrația maximă (cca. 2 % Si) va avea loc recristalizarea fazei γ în faza α.

Concentrația limită a Si în faza γ se atinge la început pe suprafața epruvetei. Recristalizarea începe deci din exterior și se dezvoltă spre interior. Se formează cristale de fază α, ce cresc spre interior dînd naștere la o structură columnară. La răcire ele nu recristalizează păstrîndu-se structura, dimensiunea și forma inițială a granulelor.

Datorită acestei structuri columnare se formează o suprafață de separație corespunzătoare concentrației de circa 2 % Si ce poate fi luată drept reper pentru stabilirea grosimii stratului silicizat.

4) Formarea soluției solide de Si în Fe α este însoțită de difuzia carbonului spre interior, acesta nefiind solubil în noua fază ce a luat naștere. Difuzia carbonului spre interior frînează silicizarea. De aceea, o dată cu creșterea procentului de carbon din oțel silicizarea este frînată. În urma răcirii și a recristalizării austenitei saturate în carbon și siliciu, sub stratul silicizat, se obține structura perlitică și perlit-feritică. În cazul epruvetelor subțiri din OLC 10 și a unei silicizări intense, autorul a obținut în miez structura hipereutectoidă [6].

5) În urma proceselor expuse se formează deci la exterior un strat de Fe_3Si, iar spre interior un strat cu soluție solidă de siliciu în Fe α.

În stratul silicizat vom avea difuzia siliciului din exterior înspre interior și difuzia atomilor de fier în sens invers. Deoarece viteza de difuzie a siliciului este mai mare, se vor forma locuri goale ce vor da naștere în ultima instanță la pori [5].

6) În cazul silicizării în mediu solid granulat, silicizarea se poate produce și direct prin reacția între $SiCl_4$ și Fe. Fe_3Si format la suprafață reacționează cu $SiCl_4$ mai încet ca Fe nealiat sau slab aliat. $SiCl_4$ va pătrunde prin pori Fe_3Si pînă la marginea feritică și va reacționa acolo după reacțiile (6) și (7). $FeCl_2$ ce se formează, se va elimina prin porii stratului de Fe_3Si. Porii vor fi folosiți deci pentru circulația înspre miez a $SiCl_4$ și spre exterior a $FeCl_2$. Porozitatea se va accentua în cazul unei silicizări mai intense de mai lungă durată.

În acest fel la silicizarea în mediul solid granulat, stratul de Fe_3Si crește de la marginea feritică înspre miez.

La electrosilicizare acest proces nu are loc, reacțiile (6) și (7) nu se produc.

7) Simultan, în cazul silicizării în mediul solid granulat, are loc la suprafața epruvetei reacția între Fe_3Si și $SiCl_4$, iar în cazul electrosilicizării reacția între Fe_3Si și Si, cu formarea FeSi. Acesta este redus la Fe_3Si, în urma difuziei fierului prin Fe_3Si din miez spre exterior și a siliciului spre interior.

Prin această reacție la suprafața epruvetei crește un strat de Fe_3Si spre exterior.

8) Dacă căile de difuzie a fierului din miez sînt prea lungi sau dacă miezul nu mai există, atunci FeSi nu se mai poate transforma în Fe_3Si. Se produce la temperatura de silicizare o reacție între FeSi și $SiCl_4$ cu volatilizarea compușilor formați.

9) Atacul descris la punctul precedent poate continua pînă la volatilizarea completă a piesei.

10) Stratul silicizat, așa cum rezultă din încercările experimentale și din mecanismul procesului de silicizare descris, se caracterizează printr-un strat de Fe_3Si urmat de o soluție solidă de siliciu în Fe α. În cazul silicizării în mediul gazos sau în mediul solid granulat, stratul de Fe_3Si se compune din două părți, care au luat naștere în moduri diferite (pct. 6 și 7). La aliajele nealiate nu se recunosc metalografic cele două părți ale stratului de Fe_3Si ce s-a format în cele două moduri diferite. Acest lucru se poate constata în cazul silicizării oțelurilor aliate cu molibden [4]. Stratul spre interior conține un procent ridicat de molibden, ca urmare a creșterii stratului silicizat spre interior — reacțiile (6) și (7). Stratul exterior nu conține molibden, fiind format din reacția lui FeSi cu atomii de fier ce au difuzat din interior.

11) Procesele de difuzie vor determina creșterea parabolică a stratului silicizat, în funcție de timp. Reacțiile directe (6) și (7) între $SiCl_4$ și Fe vor determina creșterea liniară a stratului silicizat.

Electrosilicizarea în mediul lichid se face pe baza proceselor de difuzie, stratul crește parabolic în funcție de timp, conform relației (4), reacțiile (6) și (7) n-au loc.

În cazul silicizării în mediul solid procesul are un caracter complex. De obicei, predomină procesele de silicizare directă, prin reacțiile (6) și (7). Acest lucru nu este evident din diagramele figurii 4, deoarece el nu se desfășoară de la început în condițiile izoterme (perioada de încălzire a amestecului și a eșantioanelor, de egalizare a temperaturii etc.). În intervalul de timp între 1 și 4 ore, variația grosimii stratului în funcție de timp este însă aproape liniară.

La electrosilicizare, piesele cresc în greutate, deoarece silicizarea nu se face pe bază de reacții chimice, ci numai pe bază de difuzie.

La silicizarea în mediul solid granulat, ca urmare a formării produsului secundar $FeCl_2$, piesele pierd din greutate. Dacă nu se produce volatilizarea produselor de reacție ce conțin fier și siliciu, pierderea în greutate este proporțională cu grosimea stratului de Fe_3Si.

Pierderi de greutate nu se produc nici în cazul silicizării în mediu gazos din $SiCl_4$ cu H drept mediu purtător, deoarece acesta reduce $FeCl_2$ cu formare de HCl [3].

Porozitatea stratului de Fe_3Si se datorește cineticii proceselor de difuzie în soluție solidă de substituție. Ea se produce în cazul ambelor procedee de silicizare. Porozitatea crește cu creșterea procesului de difuzie. Porozitatea micșorează sensibil rezistența la coroziune a pieselor silicizate.

Porii se pot închide prin topirea stratului de Fe_3Si, prin ridicarea temperaturii la 1200°C, sau printr-o astfel de conducere a procesului, încît să nu se producă o saturație a stratului în Si.

4. CONCLUZII

Cele două procese de silicizare studiate au mecanisme diferite. Electrosilicizarea este un proces de difuzie, la care creșterea stratului silicizat este dat, pentru silicizarea oțelului OLC 10 STAS 880-49, de relația (4). Silicizarea în mediu solid granulat este un proces mai complex de reacție chimică în interiorul stratului, prin intermediul lui $SiCl_4$ și de difuzie.

În ambele cazuri, datorită vitezelor diferite de difuzie a Fe și Si în soluție solidă de substituție de Si în fier α, în stratul silicizat se formează pori. Un strat lipsit de pori poate fi obținut numai prin procedee speciale.

Primită la redacție la data de 23 ianuarie 1961

КИНЕТИКА СИЛИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

РЕЗЮМЕ

Изучается кинетика электросилицирования и силицирования углеродистой стали в твердой гранулированной среде.

Установлено, что электросилицирование является диффузионным процессом, который может быть описан достаточно точно, при электролите $3SiO_2Na_2O + 4{,}7NaF$ и плотности тока 0,6 А/см², следующим соотношением:

$$y^2 = 7{,}5 \cdot 10^{-4}\, e^{-\frac{17\,000}{RT}}\, \tau.$$

При силицировании в твердой гранулированной среде, силицирование является комплексным процессом химической реакции внутри слоя, посредством $SiCl_4$ и процессом диффузии.

Подробно рассматривается механизм процесса силицирования и устанавливается причина появления пор.

Слой, в котором отсутствуют поры, может быть получен только специальными методами.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микроструктура силицированного слоя. Сталь OLC 10; ×12.

Рис. 2. — Толщина силицированного слоя y в зависимости от продолжительности силицирования τ в случае электросилицирования при различных температурах.

Рис. 3. — Определение параметров диффундирования в случае электросилицирования.

Рис. 4. — Толщина силицированного слоя y в зависимости от продолжительности силицирования τ в случае силицирования в твердой гранулированной среде при различных температурах.

KINETIC OF SILICISING CARBON STEEL

ABSTRACT

In the present paper the electro-silicising kinetic and silicising in the granulated solid medium of steel is studied.

It is established that the electro-silicising is a diffusion process that can be described accurately enough, in case of a 0.6 A/cm² current density 3 SiO_2Na_2O + 4.7 NaF electrolyte by the relation :

$$y^2 = 7.5 \cdot 10^{-4} e^{-\frac{17\,000}{RT}} \tau.$$

The silicising in case of the granulated solid medium by means of $SiCl_4$ is a more complex process of chemical reaction within the layer and of diffusion.

The mechanism of the silicising process is studied in detail and the cause of pores appearance is established.

A layer devoid of pores may be obtained only by special methods.

CAPTIONS

Fig. 1. — Microstructure of the silicised layer. Steel OLC 10. Etched in nital × 12.

Fig. 2. — Depth of silicised layer y, with respect to the silicising duration τ in the case of electro-silicising at various temperatures t.

Fig. 3. — Establishing of diffusion parameters in the case of electro-silicising.

Fig. 4. — Depth of silicised layer y, with respect to the silicising duration τ in the case of silicising in the granulated solid medium at different temperatures t.

BIBLIOGRAFIE

1. А. Н. Минкевич, *Химико-термическая обработка стали.* Машгиз, 1950.
2. Н. С. Горбунов, *Диффузионные покрытия на железе и стали.* Изд. АН СССР, 1958.
3. E. Fitzer, H. Niessner, *Über die Bildung von Ferro-Silizium-Schutzschichten auf Eisen,* Rev. Metallkundliche Berichte, **22**, Verlag Technik, Berlin, 1951, 3—35.
4. E. Fitzer, F. Haidinger, *Die Silizierung von Eisen-Molibden-Legierungen.* Rev. Metallkundliche Berichte, **35**, Verlag Technik, Berlin, 1952, 3—43.
5. Th. Neumann, Kottman, Metallkunde, *34*, 139 (1953).
6. D. Raşeev, M. Marcu, *Silicizarea oţelurilor carbon* (partea I şi a II-a), IPG, Bucureşti, 1958—59.
7. G. Tamman, H. Rocha, Zs. and Chem., *199*, 289 (1931).
8. Я. И. Френкель, М. А. Сергеев, ЖЭТФ, вып. *2* (1939).
9. В. З. Бугаков, *Диффузия в металлах и силавах.* Гос. издат. тех.-теорет. литерат., Москва, 1949.
10. В. Д. Таран, Л. П. Скугарова, *Кинетика роста диффузионного слоя при борировании стали.* Физика металлов и Металловедение. **III**, *1*, 66—69 (1956).

STUDIUL RÖNTGENOGRAFIC AL STRATULUI SULFIZAT LA OȚELURI

DE

A. KATHREIN și GH. SUCEVEANU

I. INTRODUCERE

Dintre tratamentele termochimice moderne, sulfizarea constituie în ultima vreme, obiectul de studiu a numeroși cercetători din țările cu industrie constructoare de mașini dezvoltată. În multe cazuri, aplicarea industrială a sulfizării merge în paralel cu studiul și cercetările de laborator privitoare la cinetica, caracteristicile și proprietățile principale ale noului procedeu, în timp ce unele fenomene observate numai experimental, nici astăzi nu au fost lămurite complet din punct de vedere științific, comunicările făcute pînă acum fiind în bună parte contradictorii.

Sulfizarea realizează îmbogățirea în sulf într-un strat superficial al pieselor din oțel sau fontă prin difuzia termică a sulfului (în unele cazuri și a azotului), în urma menținerii acestora într-un mediu care conține elementele sus-amintite, la o anumită temperatură și o anumită durată.

Elementele de difuzie conținute în mediile de sulfizare sînt, în general, sub formă de compuși chimici simpli sau complecși, capabili să elibereze sulful sau azotul în condițiile în care se desfășoară procesul.

Mediile de sulfizare cele mai des utilizate sînt acele a căror activitate se manifestă la temperaturi cuprinse între 550 ... 600°C; dintre acestea, datorită mai ales avantajiilor tehnologice, băile de săruri topite s-au bucurat pînă în prezent mai mult de atenția cercetătorilor și în același timp au căpătat o răspîndire mai largă în exploatare.

Băile de săruri de temperatură medie pot asigura sulfizarea pieselor din oțeluri îmbunătățite, a fontelor și a oțelurilor rapide sau de înlocuire a căror temperatură de revenire depășește 550°C; aceste băi de săruri nu pot realiza sulfizarea pieselor din oțel călite, a căror temperatură de revenire este sub temperatura de regim a acestor băi. Pentru rezolvarea acestei

probleme, cercetătorii sovietici au propus două băi de sulfizare pentru temperatură joasă care permit sulfizarea pieselor la temperaturi de circa 200°. De asemenea, au fost cercetate diferite medii de sulfizare de temperaturi înalte care realizează adîncimi mari ale stratului sulfizat dar care prezintă o aderenţă scăzută a stratului, în afară de inconvenientele de natură tehnologică.

Stratul sulfizat este elementul care prin adîncimea sa şi prin constituenţii din care este alcătuit, caracterizează în primul rînd acest tratament termochimic.

Adîncimea stratului sulfizat, în funcţie de durata sulfizării şi natura mediului, după datele foarte variate ale documentaţiei tehnice de specialitate, poate fi în cazul mediilor de sulfizare de temperatură înaltă de ordinul a 0,5 ... 1 mm; pentru mediile de sulfizare de temperatură mijlocie, documentaţia tehnică existentă indică valori în intervale foarte largi, de la 0,01 ... 0,30 mm. Trebuie precizat însă că aceste valori atît de largi sînt mai puţin rezultatul unor durate variabile sau eficienţe diferite ale mediilor de sulfizare, cît mai mult al modului de determinare şi apreciere a stratului sulfizat; pentru mediile de sulfizare de temperatură joasă, adîncimea stratului sulfizat este de ordinul unităţilor de microni.

Stratul sulfizat se obţine în urma difuziei termice la suprafaţa aliajului de fier a sulfului care formează compuşi chimici de tipul sulfurilor (Fe_mS_n). Acestor compuşi li se datorează în primul rînd proprietăţile antigripante şi de antifricţiune ale stratului sulfizat.

Cercetări mai recente, mai aprofundate şi mai precise, au determinat că în realitate sulfurile de fier s-ar afla numai într-un strat superficial şi că acesta este urmat de un al doilea strat în care predomină nitrurile şi chiar carboniturile. Urmează apoi materialul de bază (oţel sau fontă) puţin alterat.

Numai asocierea proprietăţilor acestor două straturi, existente la piesele sulfizate, imprimă acestora proprietăţile importante de rezistenţă la gripare şi la uzură, astfel că în realitate este vorba de un proces de sulfonitrurare sau chiar sulfocianurare.

II. METODELE DE ANALIZĂ A STRATULUI SULFIZAT

Dintre metodele de determinare a caracteristicilor stratului sulfizat, a eficienţei procedeului de sulfizare şi a comparării diferitelor medii de sulfizare, trebuie luate în consideraţie următoarele :

a) Analiza chimică a stratului sulfizat ne poate pune la dispoziţie date importante privind efectul sulfizării; ea ne arată cît sulf, carbon şi azot se găseşte la diferite adîncimi ale stratului. Pentru aceasta este necesar a se degaja cu deosebită atenţie, de exemplu la un strung perfect centrat, dintr-o probă cilindrică sulfizată, cu un cuţit fin şi fără emulsie de ungere, şpan de adîncimi stabilite (ex. 0,05 mm), pînă se ajunge în miezul probei. Analiza conţinutului în sulf, carbon şi azot, ne arată dacă s-a sulfizat proba, pe ce adîncime s-a sulfizat şi cît din elementele respective au pătruns în stratul superficial.

Inconvenientele acestei metode constau în faptul că nu se poate cunoaște conținutul exact al stratului pe porțiuni mai mici de 0,05 mm (acest lucru fiind important mai ales în prima porțiune de strat de pe suprafață); de asemenea, este posibil ca analiza primei porțiuni detașată de pe suprafață să fie denaturată de unele depuneri mecanice de săruri din mediul de sulfizare. În plus, analiza chimică nu indică natura constituenților stratului, sau dacă stratul este un strat de difuzie sau o simplă depunere mecanică pe suprafața pieselor.

b) Cercetarea microscopică a stratului sulfizat este o metodă dificilă și insuficient pusă la punct. Datorită faptului că stratul sulfizat este foarte subțire, pregătirea șlifurilor metalografice este foarte dificilă; în cazul în care stratul sulfizat este fragil și se exfoliază, se întîmplă ca el să cadă la șlefuire și microscopic să nu se mai observe. De asemenea, în cazul în care în strat în afară de sulfurile de fier se mai întîlnesc și alți constituenți, este greu să se pună în evidență toți; în orice caz, pentru punere în evidență a nitrurilor sub formă de ace care pătrund în masa de bază a probei, făcînd legătura stratului cu metalul de bază, este nevoie a se aplica șlifurilor atacuri speciale.

c) Eficiența procedeului de sulfizare aplicat și modul de îmbinare a pieselor conjugate supuse la frecare, sînt puse în evidență mai ales de încercările la gripare și uzură efectuate pe mașini de frecare de diferite tipuri.

Condiția esențială în comparabilitatea rezultatelor acestor încercări este ca toate probele analizate să fie executate în aceleași condiții față de următorii parametri: apăsarea specifică, turația, natura frecării etc. sau cuplurile să fie din același material, cu aceleași proprietăți, aceleași forme de probe etc.

d) Se poate spune însă că metoda cea mai precisă pentru determinarea constituenților stratului sulfizat și a adîncimii acestuia este metoda röntgenografică.

Date fiind condițiile speciale și marea sensibilitate cu care se execută aceste cercetări, analiza röntgenografică a stratului sulfizat este foarte puțin descrisă în publicațiile de specialitate.

ITCME și Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., au efectuat cercetări pe cale röntgenospectrală pentru determinarea adîncimii și constituenților stratului sulfizat la mai multe tipuri de băi de sulfizare.

III. DETERMINAREA ADÎNCIMII ȘI A CONSTITUENȚILOR STRATULUI SULFIZAT PE CALE RÖNTGENOGRAFICĂ

a. CONDIȚIILE DE LUCRU

Analiza röntgenografică este metoda de laborator cea mai precisă pentru determinarea adîncimii stratului sulfizat; în plus, această metodă este singura care asigură determinarea constituenților stratului sulfizat.

Au fost supuse analizei röntgenostructurale probe sulfizate în băi de săruri de temperatură medie și în băi de săruri de temperatură joasă.

Compoziţia chimică şi temperatura de lucru a băilor de sare în care au fost sulfizate probele sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Compoziţia chimică şi temperatura de lucru a băilor de sare utilizate pentru sulfizarea probelor röntgenografice [1]

Nr. băii	Compoziţia chimică, %							Temperatura de lucru °C	Durata proces., ore
	NaCN	NaCNS	KCNS	Na_2SO_3	$Na_2S_2O_3$	Na_2SO_4	KCl		
1	95	—	—	5	—	—	—	550—570	1
2	—	2	—	—	6	55	45	550—570	1
3	—	—	75	—	25	—	—	220	3
4	—	—	25	—	75	—	—	220	3

Probele pentru analizele röntgenostructurale au fost executate din sîrmă de oţel carbon (OL 38) cu dimensiunile $\varnothing$ 1×15 mm. Suprafaţa exterioară a probelor a fost curăţată şi lustruită înainte de introducerea acestora în baia de sulfizare, încît probele nu au avut pete sau urme de oxizi sau rugină.

Cunoscînd faptul că la o analiză prin metoda Debye-Scherer adîncimea de interacţiune între fasciculul de raze X şi proba metalică supusă analizei este sub 0,001 mm, s-au îndepărtat progresiv straturi de pe suprafaţa probei, efectuînd radiogramele şi observînd natura stratului rămas, după caracteristicile liniilor de interferenţă ale difracţiei razelor X.

Adîncimea stratului de interacţiune între razele X şi proba metalică a fost determinată după formula următoare :

$$X = \frac{K_x \sin \theta}{2\mu},$$

în care

X = adîncimea stratului de interacţiune al razelor X cu metalul,
θ = unghiul de difracţie,
μ = coeficientul liniar de absorbţie al razelor X în metal,
K_x = un coeficient care pentru condiţiile de lucru şi 90 % interacţie are valoare 2,3.

În cazul de faţă folosind radiaţia Cr $K\alpha$, şi considerînd că la $2\theta = 60°$, 90 % din radiaţia difractată se datorează interacţiei cu stratul X, acesta are valoarea de 0,00066 mm.

Îndepărtarea straturilor progresive ale probelor s-a efectuat prin şlefuirea acestora pe hîrtie metalografică de fineţea 600.

Determinările s-au efectuat în camera Debye-Scherrer cu diametrul interior de 57,3 mm a unui aparat Röntgen tip TUR (R.D.G.). S-au folosit radiaţiile unei anticatode de Cr filtrată cu V şi a anticatodei de Fe filtrată cu Ni. Durata de expunere la iradiaţie a fost la toate probele de $1^1/_2$ ore.

b. DETERMINĂRI PE STRATUL SULFIZAT ÎN BAIA NR. 1

În cazul stabilirii constituenților stratului sulfizat în baia nr. 1 pe baza liniilor de interferență ale difracției lor în raze X, s-au întîmpinat dificultăți serioase.

În primul rînd, prezența simultană a mai multor constituenți în proporții apropiate, a avut drept efect un număr ridicat de linii, unele chiar suprapuse încît după identificare au rămas cîteva a căror origine nu s-a putut stabili.

În al doilea rînd, majoritatea constituenților stratului nu au structuri simple, ci complexe și de aceea fiecare a prezentat linii de difracție mai numeroase.

Constituenții determinați în stratul sulfizat al probelor tratate în baia nr. 1 au fost următorii :

1) α'FeS (cu 50 % atomi S) : $a = 5{,}960$ Å, $c = 11{,}740$ Å, $c/a = 1{,}969$.

2) α''FeS (cu 51,22 % atomi S) : $a = 3{,}447$ Å, $c = 5{,}760$ Å, $c/a = 1{,}670$.

3) $\gamma'Fe_4N$ (cub cu fețe centrate) : $a = 3{,}79 \ldots 3{,}80$ Å.

4) ε Fe_2N (hexagonal) : $a = 2{,}695 \ldots 2{,}767$ Å, $c/a = 1{,}60 \ldots 1{,}62$.

5) Fe_3O_4 (romboedric) : $a = 8{,}394$ Å, $\alpha = 59°23'$.

6) FeO (romboedric) : $a = 3{,}021$ Å, $\alpha = 59°59'$.

7) Fe_3C (rombic) : $a = 4{,}518$ Å, $b = 5{,}069$ Å, $c = 6{,}736$ Å.

8) Fe α (cub centrat intern) : $a = 2{,}860$ Å.

9) Diferiți constituenți (probabil carbonituri) cu structurile nedeterminate încă. Valorile de mai sus au semnificațiile :

a, b, c = parametri paralelipipedului elementar în Å ;
α = unghiul între axa X și axa Z a paralelipipedului elementar.

Pentru identificarea liniilor de interferență a difracției constituenților de mai sus, existenți în strat, s-au folsit etaloane determinate pe constituenții puri izolați precum și deducerea analitică prin calcul. Intensitatea liniilor a fost stabilită pe scara convențională relativă și nu prin fotometrare.

Analizînd liniile de difracție ale constituenților stratului exterior al probei tratate în baia nr. 1, se observă mai întîi că stratul are o mică cantitate de Feα și că marea majoritate a liniilor sînt ale constituenților de sulfizare, combinate cu ale constituenților de nitrurare.

În tabela 2 sînt redaţi constituenţii identificaţi şi datele cristalografice care au fost folosite la identificarea acestora.

Eliminînd în continuare de pe probă un strat de 0,0075 mm şi expunînd-o iar la iradiere, se constată următoarele modificări:

— dispar liniile corespunzătoare sulfurilor de fier;

Tabela 2

Constituenţii stratului exterior sulfizat al probei tratate în baia nr. 1 şi datele cristalografice care au fost folosite la identificare

N-rul liniei	$\sin^2\theta$ *)	Intensitatea **)	*hkl*	Constituentul corespunzător	Observaţii
1	0,1552	*s*	100	FeS	—
2	0,1963	*s*	113	Fe_3O_4	—
3	0,2350	*m*	110	εFe_2N	—
4	0,2792	*m*	111	γ' Fe_4N	—
5	0,3062	*t*	111	εFe_2N	Se suprapun liniile (111) ale εFe_2N cu liniile (210) ale Fe_3C, rezultînd o linie mai groasă şi mai intensă
			210	Fe_3C	
6	0,3290	*t*	022	α'FeS	
			—	Fe_3C	Se suprapun liniile α'FeS (022) cu ale
7	0,4503	*s*	110	αFe	αFe (110), rezultînd o linie mai groasă şi mai intensă
8	0,5095	*t*	110	α''FeS	Se suprapun liniile (110) ale α''FeS cu
			333	Fe_3O_4	liniile (333) ale Fe_3O_4, dînd o linie mai groasă şi mai intensă.
9	0,6436	*s*	200	αFe	—
10	0,6954	*t*	—	nedeterminat	—
11	0,7262	*t*	—	nedeterminat	—
12	0,9536	*m*	211	αFe	—

*) θ = unghiul de difracţie; măsurătorile din care provine $\sin^2\theta$ au fost efectuate cu o precizie de 0,1...0,2 mm.
**) *s* = slab; *m* = mediu; *t* = tare.
h, *k*, *l* = indicii feţelor cristalografice.

Tabela 3

Datele cristalografice ale celor două linii suplimentare ale constituentului $\gamma'Fe_4N$ din stratul sulfizat în baia nr. 1, apărute la 0,0075 mm adîncime

N-rul liniei	$\sin^2\theta$	Intensitatea	*hkl*	Constituentul corespunzător	Observaţii
13	0,3892	*s*	200	$\gamma'Fe_4N$	—
14	0,7162	*s*	220	$\gamma'Fe_4N$	—

— se conturează mai bine liniile care corespund nitrurilor. Concentraţia mai mare în nitrura $\gamma'Fe_4N$ se pune în evidenţă prin apariţia a încă două linii şi anume cele date în tabela 3.

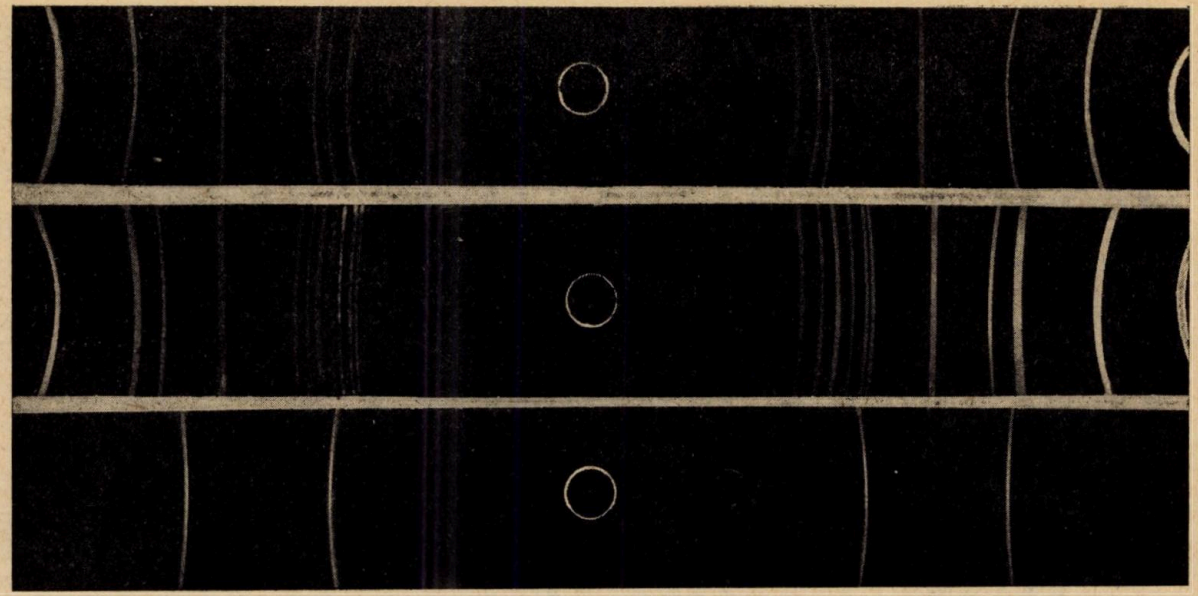


Fig. 1. — *a.* — Diagrama Debye-Scherrer a stratului sulfizat în baia nr. 1 obținută la iradierea suprafeții ; *b.* — Diagrama Debye-Scherrer a stratului sulfizat în baia nr. 1, obținută după detașarea unui strat de 0,0075 mm ; *c.* — Diagrama Debye-Scherrer a stratului sulfizat în baia nr. 1, obținută după detașarea unui strat de 0,0375mm.

Fig. 2. — Diagrama Debye-Scherrer a stratului sulfizat în baia nr. 2.

Liniile nr. 7, 9 şi 12 din tabela 2, care corespund reţelei cristalografice a Fe α devin tari, întrucît de la această adîncime în strat începe de acum să predomine ferita. Acest fapt s-a observat şi microscopic, respectiv după circa 0,01 mm, începe dispariţia primului strat alb de sulfizare, aflîndu-ne deja în stratul cu ace de nitruri, eventual şi oxizi, cementită şi carbonitruri.

Pe măsură ce s-a continuat cu îndepărtarea stratului, concentraţia în εFe_2N şi $\gamma' Fe_4N$ scade pentru ca după 0,0275 mm să dispară toţi aceşti constituenţi de sulfizare şi în proba următoare (la 0,0375 mm) să nu mai apară decît liniile de difracţie ale Fe α.

În tabela 4 se dă variaţia liniilor de difracţie a constituenţilor stratului sulfizat cu adîncimea stratului, în ordinea îndepărtării porţiunilor din strat.

În fotografiile care urmează se dau unele diagrame Debye-Scherrer ale stratului probelor tratate în baia nr. 1 executate la anumite adîncimi considerate de la margine spre miezul probelor.

Din aceste diagrame se observă că pe suprafaţa sulfizată, în afara liniilor fierului (relativ slabe) sînt prezente linii ale constituenţilor de sulfizare (fig. 1 *a*). Aceste linii se înmulţesc după eliminarea unui strat de 0,0075 mm (fig. 1 *b*) şi 0,0125 mm, ca urmare a apariţiei liniilor constituenţilor cu azot, concomitent cu întărirea liniilor Feα. La adîncimi de 0,0175, 0,020 şi 0,0275 mm, liniile constituenţilor de sulfizare scad progresiv în intensitate ca la adîncimea de 0,0375 mm de la margine să nu mai apară decît cele trei linii de interferenţă intense ale Feα (fig. 1 *c*).

Întrucît adîncimea la care s-au mai întîlnit linii ale constituenţilor de sulfizare a fost de 0,0275 mm se consideră că aceasta este şi adîncimea maximă a stratului sulfizat.

c. DETERMINĂRI PE STRATUL SULFIZAT ÎN BAIA NR. 2

Stratul sulfizat al probelor tratate în baia nr. 2, s-a prezentat cu totul altfel. Mai întîi, s-a observat că la şlefuirea probei pe hîrtie metalografică fină, un strat de 0,015 mm foarte friabil, s-a fărămiţat uşor, proba rămînînd curată, ca şi cum nu ar fi suferit nici un tratament.

Acest fapt a fost confirmat şi de diagramele Debye-Scherrer. În timp ce proba iniţială, cu stratul sulfizat intact a prezentat în afara liniilor Feα şi alte linii ale constituenţilor de sulfizare (relativ slabe), după ce a fost eliminat stratul friabil de 0,015 mm, expunerea probei la radiaţii cu raze X nu a mai prezentat decît liniile de difracţie ale Fe α.

Întrucît în diagrama iniţială executată pe proba de suprafaţă a stratului sulfizat în baia nr. 2, datorită proporţiei mici de constituenţi de sulfizare la durata expunerii în camera Debye-Scherrer de $1^1/_2$ ore intensitatea liniilor a fost slabă, s-a detaşat cu o lamă de oţel stratul format şi din pulberea rezultată s-a făcut o nouă probă de iradiere, prin sinterizare cu balsam de Canada. După o expunere de 5 ore s-a reuşit să se pună în evidenţă toate liniile constituenţilor stratului sulfizat în baia nr. 2.

Tabela 4

Variația liniilor de difracție a constituenților stratului sulfizat în baia nr. 1, de la margine spre miez

Linia nr. / 4θ și tăria	La suprafață	La 0,0075 mm	La 0,0125 mm	La 0,0175 mm	La 0,020 mm	La 0,0275 mm	La 0,0375 mm	Constituentul	Observații
1	23,20 *s*	—	—	—	—	—	—	α′FeS	—
2	26,25 *s*	—	—	—	—	—	—	Fe_3O_4	—
3	27,50 *s*	—	—	—	—	—	—	—	—
4	29,20 *m*	29,25 *m*	29,15 *m*	29,30 *s*	—	—	—	εFe_2N	—
5	31,90 *m*	32,10 *m*	31,95 *m*	31,85 *m*	32,00 *s*	32,10 *s*	—	$\gamma' Fe_4N$ εFe_2N	—
6	33,65 *t*	33,75 *t*	33,85 *t*	33,90 *t*	33,95 *t*	34,05 *s*	—	Fe_3C αFe	suprapuse
7	35,00 *s*	34,85 *t*	34,85 *t*	34,75 *t*	34,80 *t*	34,75 *t*	34,75 *t*	Fe_3C α″FeS	suprapuse
8	—	35,75 *s*	35,70 *s*	—	—	—	—	—	—
9	—	—	37,40 *s*	—	—	—	—	—	—
10	38,60 *s*	38,60 *s*	38,60 *s*	—	—	—	—	$\gamma' Fe_4N$	—
11	42,15 *s*	—	—	—	—	—	—	α″FeS	—
12	45,55 *t*	45,65 *t*	45,80 *t*	45,75 *t*	46,05 *s*	45,95 *s*	—	Fe_3O_4	—
13	53,35 *s*	53,20 *t*	53,20 *t*	53,20 *t*	53,45 *t*	53,20 *t*	53,20 *t*	αFe	—
14	56,50 *t*	56,75 *m*	56,75 *s*	—	—	—	—	—	—
15	—	58,40 *s*	58,50 *s*	—	58,65 *s*	58,55 *s*	—	$\gamma' Fe_4N$	—
16	67,00 *t*	67,00 *t*	67,00 *s*	67,00 *s*	67,15 *s*	—	—	εFe_2N	—
17	—	69,15 *s*	69,10 *s*	69,00 *s*	—	—	—	—	—
18	77,55 *t*	77,55 *t*	77,55 *t*	77,55 *t*	77,55 *t*	77,55 *t*	77,55 *t*	Feα	—

În tabela 5 se dau rezultatele examinării liniilor constituenţilor stratului probei sulfizate în baia nr. 2 şi determinarea acestora.

În figura 2 este redată debyegrama pulberii obţinută din stratul sulfizat detaşat; se constată un număr mare de linii care au fost identificate şi redate în tabela 5.

Tabela 5

Constituenţii stratului sulfizat a unei probe tratate în baia nr. 2 şi datele cristalografice care au fost folosite la determinare

N-rul liniei	$\sin^2\theta$ *)	Intensitatea	Constituentul corespunzător	Observaţii
1	0,1238	*s*	α′FeS	—
2	0,1403	*s*	α″FeS	—
3	0,1527	*m*	α′FeS	—
4	0,1786	*t*	α′FeS	—
5	0,2350	*m*	εFe_2N	—
6	0,2882	*s*	α′FeS	—
7	0,3030	*s*	εFe_2N	—
8	0,3224	*t*	α′FeS	—
9	0,4495	*t*	α″FeS	—
10	0,5043	*m*	Fe_3O_4	—
11	0,5436	*s*	α′FeS	—
12	0,5713	*s*	α″FeS	—
13	0,5971	*t*	α′FeS	—

*) Măsurătorile din care provine $\sin^2\theta$ au fost efectuate cu o precizie de 0,1...0,2 mm.

Se mai constată că această pulbere nu mai conţine liniile Fe α, ceea ce conduce la presupunerea că în fond stratul sulfizat în baia nr. 2 nu este un strat de difuzie intim, legat de masa de bază, deosebindu-se fundamental de stratul sulfizat în baia nr. 1.

Ca adîncime a stratului sulfizat în baia nr. 2, trebuie considerată adîncimea stratului exfoliabil de 0,015 mm; sub acest strat, proba supusă iradierii, nu a mai prezentat decît liniile de interferenţă ale difracţiei Fe α.

d. DETERMINĂRI PE STRATUL SULFIZAT ÎN BAIA NR. 3 ŞI 4

Au fost supuse iradierii şi probe sulfizate la temperatură joasă, atît în baia nr. 3 cît şi în baia nr. 4. S-a folosit atît radiaţia anticatodei de Cr filtrată cu V, cît şi radiaţia anticatodei de Fe filtrată cu Ni.

La nici una din probele sulfizate în aceste băi nu s-a observat, în condiţiile încercărilor noastre, vreun alt constituent în afară de Fe α, ceea ce conduce la concluzia că în aceste băi nu s-a realizat un strat cu constituenţi de sulfizare, ca cei întîlniţi la băile nr. 1 şi nr. 2.

Concluzia trasă pe baza analizei röntgenostructurale cu privire la băile nr. 3 şi 4 a fost confirmată şi la verificarea microscopică; de asemenea, diferitele cupluri rolă-sabot supuse frecării pe maşini de încercat tip

Amsler au arătat că acestea se comportă la fel ca și cuplurile corespunzătoare nesulfizate. Singură analiza chimică a șpanului detașat de pe probe la adîncimea de 0,05 mm de suprafață a arătat o creștere a conținutului în sulf; aceasta își are explicația în depunerea mecanică probabilă a compușilor de sulf din băile de săruri de temperatură joasă pe suprafața probelor din care s-a detașat șpanul pentru analiza chimică, depunere care nu s-a îndepărtat la curățarea ușoară a probelor înainte de așchiere.

IV. CONCLUZII

Cercetările descrise în articolul de față, privitoare la analiza röntgenostructurală a stratului sulfizat, conduc la următoarele concluzii:

1. Datorită adîncimii de interacțiune foarte mică între fasciculul de raze X și proba metalică supusă analizei, metoda Debye-Scherrer este metoda cea mai precisă de determinare a adîncimii stratului sulfizat și este singura metodă de determinare calitativă a constituenților stratului.

2. Dintre băile de sulfizare cercetate, baia nr. 1 prezintă un strat cu o constituție complexă formată din sulfuri de fier, care se sprijină pe un suport de nitruri, a căror îmbinare de proprietăți conduce la ridicarea însușirilor antigripante și de rezistență la uzură. Această concluzie a fost confirmată pe deplin și de încercările de rezistență la gripare și uzură efectuate pe mașini de frecare.

Adîncimea pînă la care s-au mai întîlnit linii de interferență ale unor constituenți de sulfizare a fost de 0,0275 mm; aceasta trebuie considerată adîncimea exactă de sulfizare în cazul băii nr. 1, la temperatura și durata dată în tabela 1.

3. Baia de sulfizare nr. 2 prezintă un strat de o constituție mai simplă în care predomină aproape exclusiv sulfurile de fier în diferite forme alotropice; acest strat nu are aderență la materialul de bază, exfoliindu-se la frecare. Adîncimea maximă a stratului cu sulfuri de fier este de 0,015 mm, în condițiile de sulfizare prevăzute în tabela 1.

4. Băile de sulfizare de temperatură joasă (nr. 3 și 4) nu au prezentat la analiza röntgenostructurală constituenți de sulfizare. Absența stratului sulfizat obținut în aceste băi a fost confirmată și pe cale microscopică și de încercările de determinare a rezistenței la gripare și uzură pe mașini de frecare.

Primită la redacție la data de 6 februarie 1961

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СУЛЬФИЗИРОВАННОГО СЛОЯ СТАЛЕЙ

РЕЗЮМЕ

Эффективность применяемого для обработки сталей метода сульфизирования выявляется путем изучения образующегося слоя. Из применяемых для этой цели способов, единственным дающим точ-

ные данные относительно толщины слоя и природы его составляющих, является рентгенографический способ. Несмотря на это, из-за трудности толкования полученных результатов, этот метод мало освещен в литературе.

Авторы разработали анализ сульфизирования слоев стали по этому методу с целью определения качества, применяемых для сульфизирования ванн.

Для определения глубины сульфизированного слоя были построены диаграммы Дебуе-Шеррера с использованием образцов путем последовательного удаления с последних поверхностных слоев. Для определения составляющих использовались определенные эталоны из выделенных чистых составляющих, а также аналитические расчетные выводы. Приводятся результаты полученные при использовании различных сульфизирующих ванн.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1*a*. — Диаграмма Дебуе-Шеррера сульфизированного слоя, полученная путем облучения поверхности, в ванной № 1.

Рис. 1*b*. — Диаграмма Дебуе-Шеррера сульфизированного слоя, полученная путем удаления слоя в 0,0075 мм, в ванной № 1.

Рис. 1*c*. — Диаграмма Дебуе-Шеррера сульфизированного слоя, полученная путем удаления слоя в 0,0375 мм, в ванной № 1.

Рис. 2. — Диаграмма Дебуе-Шеррера сульфизированного слоя, в ванной № 2.

ÉTUDE RŒNTGENOGRAPHIQUE DE LA COUCHE SULFINISÉE DES ACIERS

RÉSUMÉ

L'efficacité du procédé de sulfinisation appliquée aux aciers est mise en évidence par l'examen de la couche obtenue. De tous les procédés utilisés à cette fin, seule la méthode rœntgenographique est susceptible de fournir des données précises aussi bien au sujet de la profondeur de cette couche que de la nature de ses constituants. Cependant, par suite de la difficulté d'interpréter les résultats obtenus, cette méthode ne figure pas souvent dans la littérature.

Les auteurs ont mis au point l'analyse, par cette méthode, des couches sulfinisées des aciers, afin de pouvoir juger de la qualité des bains de sulfinisation utilisés.

Pour la détermination de la profondeur de la couche sulfinisée, ils ont tracé des Debyegrammes, en utilisant des échantillons cylindriques dont ils détachaient progressivement des couches situées à leur surface. Pour déterminer les constituants de celles-ci, ils ont eu recours à des étalons obtenus avec des constituants purs isolés, ainsi qu'à la déduction

analytique par calcul. Ils donnent les résultats obtenus avec différents bains de sulfinisation.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1 *a*. — Diagramme de Debye-Scherrer de la couche sulfinisée dans le bain nº 1, obtenu par irradiation de la surface.

Fig. 1 *b*. — Diagramme de Debye-Scherrer de la couche sulfinisée dans le bain nº 1, obtenu après en avoir détaché une couche de 0,0075 mm.

Fig. 1 *c*. — Diagramme de Debye-Scherrer de la couche sulfinisée dans le bain nº 1, obtenu après en avoir détaché une couche de 0,0375 mm.

Fig. 2. — Diagramme de Debye-Scherrer de la couche sulfinisée dans le bain nº 2.

BIBLIOGRAFIE

1. *** *Creșterea durabilității pieselor de mașini*. Culegere de articole, I.D.T., 1959.
2. CULLITY B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading, Massachusetts, 1956.
3. GUINIER A., *Théorie et technique de la Radiocristallographie*. Dunod, Paris, 1956.
4. КАЧАНОВ Н. Н., МИРКИН Л. И., *Рентгеноструктурный анализ*. Машгиз, Москва, 1960.
5. PEARSON W. B., *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. Pergamon Press, London, 1958.

ASUPRA CARACTERULUI DISCONTINUU AL DILATAȚIEI CORPURILOR SOLIDE

DE

OVIDIU BOLGIU și AURELIA DUMITRESCU

Dilatația termică a corpurilor solide este în strînsă legătură cu agitația termică a atomilor. Se consideră că mărirea amplitudinii de vibrație datorită creșterii temperaturii și implicit a energiei de vibrație corespunde, în general, unei creșteri a distanței dintre atomi.

Vibrația nucleelor atomilor dintr-un cristal este în largă măsură cauza dilatației, dar ar fi greșit să se creadă că este singura cauză.

Este cert că, cel puțin în punctele de transformare alotropică, dilatațiile pozitive sau negative sînt consecința unor schimbări legate de electronii de valență, care determină schimbarea rețelei cristaline.

Lucrări recente [1] au arătat că unele schimbări în dilatația fierului sînt legate de însuși atomul de fier și că ele se produc la aceleași temperaturi independent de rețeaua în care este legat fierul.

În alte lucrări anteriore [2], [3] s-a arătat că și în dilatația cuarțului există multe anomalii, care coincid cu schimbări de ordin termic, asupra cărora s-a exprimat părerea [4] că ar putea fi în parte legate de însuși atomul de siliciu.

Rezultă că fenomenele de dilatație sînt rezultanta vibrației termice combinată, cel puțin la anumite temperaturi, cu schimbări ale atomilor, în legătură cu electronii lor de valență.

Constatarea că pe curbele de dilatație ale unor corpuri solide apar numeroase anomalii, ridică problema, dacă fenomenul de dilatație termică are loc în mod continuu sau se produce în salturi foarte mici separate prin nivele staționare.

Din punct de vedere teoretic, dacă ne raportăm numai la contribuția vibrației termice în fenomenul de dilatație se poate trage concluzia că fenomenul trebuie să aibă un caracter cuantic, deci să fie discontinuu. Dacă avem în vedere [5] că ridicarea temperaturii implică salturi în cuantele de energie vibrațională, fiecare de valoare $h\nu$ și dacă considerăm,

că pentru a aduce un cristal cu N atomi la temperatura T°K este nevoie de n asemenea cuante, se poate calcula n în funcţie de T, N şi frecvenţa ν a vibraţiilor. Se găseşte

$$n = \frac{3N}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

unde k este constanta lui Boltzmann şi h constanta lui Planck.

Din această relaţie se deduce

$$e^{h\nu/kT} = \frac{3N + n}{n},$$

sau

$$\frac{h\nu}{kT} = \log \frac{3N + n}{n},$$

de unde rezultă

$$T = \frac{h\nu}{k \log \dfrac{3N + n}{n}}. \tag{1}$$

Faptul că temperatura T°K a cristalului încălzit depinde de n, care nu poate fi decît *nul sau un număr întreg*, duce la concluzia că această temperatură variază în salturi.

Ţinînd seama că energia de vibraţie pentru o frecvenţă dată ν se poate exprima — aşa cum este cunoscut — prin

$$\widetilde{W}(\nu) = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

dacă înlocuim pe T cu valoarea din relaţia (1) obţinem

$$\widetilde{W}(\nu) = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{1}{\log \frac{3N + n}{n}}} - 1}. \tag{2}$$

Relaţia (2) arată că şi energia de vibraţie pentru o anumită frecvenţă depinde de numărul n de cuante şi deci variază discontinuu. Energia de vibraţie a cristalului variind discontiuu, va varia discontinuu şi amplitudinea de vibraţie, de care este legată dilataţia cristalului.

Din examinarea relaţiilor (1) şi (2) se deduce că valoarea salturilor depinde şi de numărul de atomi N, adică de mărimea cristalului şi că temperatura acestuia nu poate lua decît un şir discret de valori determinat de dimensiunile sale.

În concluzie, este de aşteptat că dilataţia unui monocristal în măsura în care este funcţie de vibraţia termică, se produce în salturi.

Pentru un material alcătuit din mai multe cristale de acelaşi fel, se naşte întrebarea dacă vibraţiile au caracter mai mult sau mai puţin

simultan, sau dacă neregularitatea salturilor nu duce la un aspect continuu al dilatației. Aceeași problemă se pune pentru materiale neomogene, pentru sticle și pentru lichide.

Plecînd de la aceste constatări principiale s-a căutat să se găsească posibilitatea experimentală de a pune în evidență caracterul discontinuu al dilatației.

În acest scop s-a utilizat un dilatometru de tip Leitz cu înregistrare optică, la care s-au modificat dispozitivele optice, așa încît pe oglinda dilatometrului să cadă un fascicul liniar de lumină, provenit de la o fantă fină. S-a renunțat la înregistrarea unei curbe dilatație-temperatură provenită din combinarea mișcării fasciculului datorită dilatației și datorită variației temperaturii, deoarece această combinare de mișcări ar fi mascat caracterul discontinuu al dilatației.

S-au montat probele de studiat, așa încît prin dilatația lor să determine mișcarea oglinzii dilatometrului în jurul unui ax paralel cu fanta sistemului optic și în felul acesta să înscrie pe pelicula fotografică o succesiune de linii paralele, dacă dilatația se face în salturi separate prin nivele staționare, sau să înregistreze o bandă lată cît lungimea fantei, dacă dilatația este continuă.

Viteza cu care se produc salturile se putea să fie așa de mică încît fasciculul liniar de lumină să impresioneze pelicula și în timpul salturilor. S-a pus în aceste condiții problema unei bune alegeri a luminozității fasciculului în raport cu sensibilitatea clișeului fotografic și cu viteza de încălzire a probei.

Pentru fasciculul luminos de care am putut deocamdată dispune, au corespuns — după multe încercări — clișeele spectrografice „Agfa ultraviolet", iar vitezele de încălzire în aceste condiții, au fost de 1°—3°C pe minut.

Așa cum se vede pe planșe, salturile constatate se produc în general cu o viteză suficient de mare pentru a nu impresiona pelicula fotografică.

Rezultatele experimentale au confirmat în totul ipoteza de la care s-a pornit.

Aparatura nu a permis înregistrarea continuă și în paralel a temperaturii, așa încît pentru o primă ilustrare a fenomenelor s-a marcat temperatura din 100 în 100°C sau uneori chiar din 200 în 200°C, prin acoperirea unei jumătăți din lungimea fantei luminoase.

Dată fiind neuniformitatea dilatației, temperaturile din interval pot fi interpolate numai cu totul aproximativ.

Pentru cuarț s-au trasat pe probe identice și curbe normale dilatație-temperatură cu ajutorul cărora s-au reperat mai exact unele temperaturi și s-au comparat unele discontinuități în *spectrele de dilatație* cu anomaliile pe curbele de dilatație. Construcția unui aparat care să înregistreze simultan și spectrul de dilatație și temperatura dată de un termoelement este în curs și va da posibilitatea unor comparații mai aprofundate.

S-au făcut pînă acum determinări asupra unor monocristale de sare gemă, de curț și de siliciu. S-au trasat spectre similare pe sare gemă policristalină, pe fier electrolitic policristalin, pe zinc policristalin, pe aluminiu policristalin și pe sticlă Jena.

S-a examinat şi variaţia fenomenului la încălziri succesive. Pentru exemplificare s-au reprodus în planşele I şi II porţiuni din *spectrele de dilataţie* obţinute.

Dacă dilataţia ar fi datorită numai vibraţiei termice, *spectrele de dilataţie* ar reda atît variaţia temperaturii probei cît şi pe cea a energiei de vibraţie, avînd însă în vedere şi schimbările de natură electronică care intervin în anumite momente ; trebuie considerat că aceste spectre redau rezultanta fenomenelor.

Perturbaţiile produse în anumite momente de schimbări de ordin electronic determină simultan şi posterior lor, schimbări în regimul de vibraţie.

Studii aprofundate, cu ajutorul unei aparaturi mai perfecţionate, vor permite să se tragă probabil concluzii mai de detaliu.

În stadiul actual al lucrărilor se pot semnala mai mult constatări de ordin calitativ.

Din examinarea spectrelor trasate pe un monocristal de sare gemă (pl. I — fig. 1, 2 şi 3) se constată că încălzirile succesive se traduc printr-o mărire sensibilă a dilataţiei, la a doua încălzire şi printr-o mărire neînsemnată la a treia încălzire. Pe planşe liniile în alb reprezintă stările staţionare în care proba nu se dilată, iar spaţiile negre salturile de dilataţie.

Se observă că încălzirea repetată rezolvă linii albe de stări staţionare suprapuse în linii din ce în ce mai fine şi mai distincte, ceea ce se poate interpreta în sensul că încălzirile repetate înlătură din ce în ce mai mult — pînă la o anumită limită — defectele din reţea şi măresc probabilitatea de sincronizare a vibraţiilor atomilor din reţea. Aceasta poate mări şi amplitudinea medie a vibraţiilor şi în consecinţă — aşa cum se constată — dilataţia de la o încălzire la alta, tinzînd către o limită constantă.

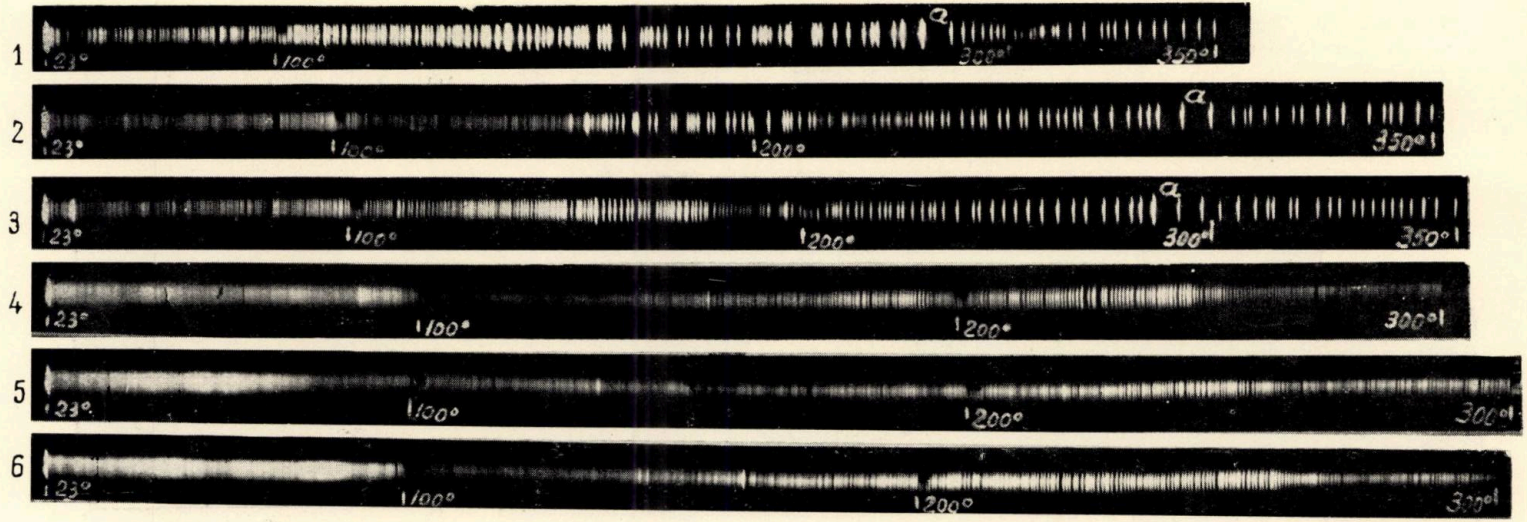
Trebuie menţionat că unele din salturile relativ foarte mari din zonele notate cu *a* în planşa I — figurile 1, 2 şi 3, cuprind pe clişeele originale linii albe foarte fine intercalate între liniile principale dar aşa de slab înregistrate încît nu au apărut pe copia fotografică.

Aceasta arată că sînt probabil şi stări staţionare de foarte scurtă durată, care nu au fost de loc înregistrate.

Din cele ce preced este de aşteptat ca în cazul unei baghete policristaline de sare gemă să apară linii mai multe şi mai mult sau mai puţin suprapuse provenind din nesincronizarea vibraţiilor în toate cristalele solidului. Această prevedere este în totul confirmată de spectrele din planşa II — figurile 3, 4 şi 5. Orientările cristalelor fiind diferite, iar dilataţia sării geme fiind minimă după direcţia muchiilor de cub, este de aşteptat ca o baghetă policristalină de sare gemă să aibă o dilataţie mai mare decît una tăiată în direcţia unei muchii de cub dintr-un monocristal. Şi această prevedere este confirmată de spectrele de dilataţie din planşa I figurile 4, 5 şi 6.

Încălzirile repetate este de aşteptat să aibă, în oarecare măsură, şi în cazul materialului policristalin aceleaşi efecte ca şi în în cazul monocristalului, ceea ce se verifică exact pe figurile menţionate.

c. 1529



Planșa I. — Spectre de dilatație ale sării gemc (NaCl) la încălziri succesive, cu amplificare de circa 500 ori.

Fig. 1 — Monocristal de sare gemă, tăiat paralel cu muchia cubului, lungimea probei 32 mm, diametru 4 mm, prima încălzire cu 3°C pe minut. Spectrul este redat între 23 și 350°C, încălzirea s-a continuat pînă la 700°C.

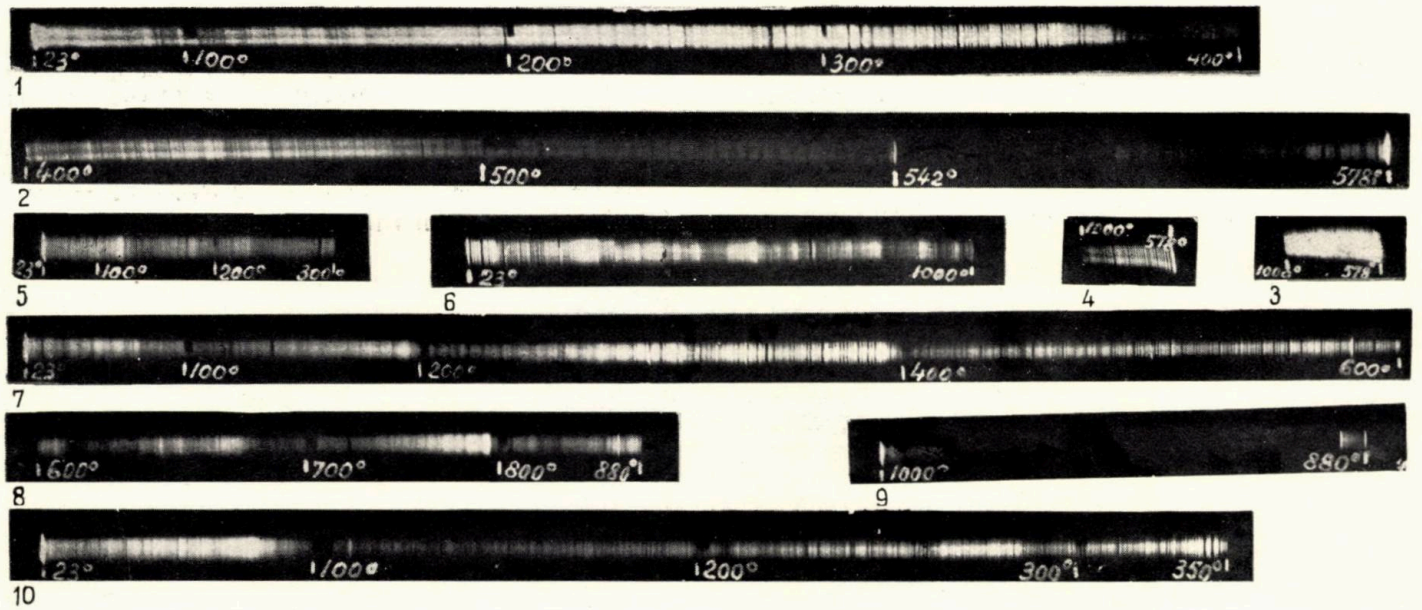
Fig. 2. — Idem, la a doua încălzire.

Fig. 3. — Idem, la a treia încălzire.

Fig. 4. — Sare gemă policristalină, lungimea probei 36 mm, diametrul 4 mm, prima încălzire cu 3°C pe minut. Spectrul este redat între 23 și 300°C, încălzirea s-a continuat pînă la 700°C.

Fig. 5. — Idem, a doua încălzire.

Fig. 6. — Idem, a treia încălzire.



Planșa II

Fig. 1. — Spectrul de dilatație al unei baghete tăiată într-un monocristal de cuarț, oblic față de axul principal, cu lungime de 50 mm și diametrul de 4 mm, încălzire de la 23 pînă la 400°C cu 3°C pe minut.

Fig. 2. — Idem, de la temperatura de 400 pînă la 578°C, copia fotografică făcută în aceleași condiții ca cea din figura 1.

Fig. 3. — Idem, de la 578 la 1 000°C.

Fig. 4. — Idem, ca în figura 3, copiată cu un timp de poză lung spre a se observa detaliile.

Fig. 5. — Spectrul de dilatație ale unei baghete de sticlă de Jena de 50 mm lungime cu 4 mm diametru, încălzire cu 3°C pe minut între 23 și 300°C.

Fig. 6. — Spectrul de dilatație al unei baghete tăiată într-un monocristal de siliciu de mare puritate, lungime 48 mm, diametrul 4 mm, încălzire cu 3°C pe minut între 23 și 1 000°C.

Fig. 7. — Spectrul de dilatație al unei baghete de fier electrolitic lungă de 50 mm, cu diametrul de 4 mm, încălzită cu 3°C pe minut între 23 și 600°C.

Fig. 8. Idem, continuarea încălzirii între 600 și 880°C.

Fig. 9. — Idem, între 880 și 1 000°C.

Fig. 10. — Idem, pentru zinc între 23 și 350°C.

În cazul monocristalului de cuarț (pl. II — fig. 1, 2, 3, 4) se constată ca și în cazurile precedente că dilatația se produce în salturi.

Se mai observă că salturile mai deosebite au loc la temperaturile la care s-a constatat [2], [3] că sînt anomalii pe curbele dilatație-temperatură și în diagramele termice diferențiale. Credem că aceste salturi sînt rezultanta interacțiunii dintre vibrația termică și schimbări în legătură cu electronii de valență.

Se remarcă că dilatația are același caracter discontinuu și în intervalele în care coeficientul de dilatație este negativ (pl. II — fig. 4).

Studiul amănunțit al spectrului de dilatație al cuarțului în raport cu variația altor caracteristici fizice depășește cadrul lucrării de față, care tinde numai să evidențieze caracterul discontinuu al dilatației la toate corpurile solide.

În planșa II figura 5 este redat spectrul de dilatație al unei baghete de sticlă de Jena. Liniile sînt dese și relativ difuze, dar există, ceea ce însemnează că și la sticle se realizează o anumită sincronizare în vibrația nucleelor atomilor în ansamblul solidului supus încălzirii. Această constatare duce la prevederea că și lichidele se dilată probabil tot în salturi.

Situația din cazul materialelor tipic nemetalice menționate se menține la siliciu (pl. II — fig. 6), la fier (pl. II — fig. 7, 8, 9) și la zinc (pl. II — fig. 10); s-a verificat și la aluminiu, constatînd tot dilatație în salturi. Este de prevăzut că fenomenul este general la toate corpurile solide și probabil și la lichide.

Înainte de a încheia, trebuie să fie menționat că în timpul schimbărilor alotropice, în care variațiile de volum au loc cu viteză mare, aceste variații se fac tot în salturi uneori foarte mici și dese, cum se vede relativ slab în planșa II, figura 2 pentru transformarea cuarțului. La trecerea fierului din α în γ se observă același fenomen pe filmul original, dar nu a apărut pe copia fotografică.

Chiar în cazul disocierii unor corpuri s-au constatat salturi similare.

Aceste fapte ridică problema dacă vizualizarea fenomenului ca fiind legat de *vibrația termică* este în general acceptabilă.

În această lucrare transmiterea dilatației s-a făcut cu tije din sticlă de cuarț în tuburi din același material, așa cum este cunoscut la dilatometrele Leitz. Dilatația sticlei de cuarț fiind foarte mică s-a considerat că ea — cu toate că se produce tot în salturi — nu este sensibilă în manifestarea fenomenelor evidențiate.

Constatările din lucrarea de față deschid un cîmp nou de cercetări și lasă să se întrevadă corelații cu alte fenomene și consecințe strîns legate de practică în domeniul metrologiei și al rezistenței materialelor.

Se vor putea aduce probabil noi precizări în legătură cu factorii care determină dilatația termică.

Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R.

Laboratorul de materii prime al Institutului Politehnic București

Primită la redacție la data de 15 februarie 1961

О ПРЕРЫВИСТОМ ХАРАКТЕРЕ СКАЧКООБРАЗНОСТИ РАСШИРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

РЕЗЮМЕ

В работе указывается, что, с теоретической точки зрения, можно предвидеть, что расширение монокристалла происходит скачкообразно и что такой монокристалл может принять только ряд скрытых температур, которые определяются также и размерами монокристалла.

Опытным путем устанавливается, что твердые тела расширяются скачкообразно вне зависимости от того, что являются монокристаллами, поликристаллическими или стекловидными материалами.

Устанавливается, что стационарные уровни расширения выражены более четко в монокристаллах и лучше определены в материалах с меньшим количеством дефектов кристаллической решетки.

Вводится новое понятие о „спектре расширения", который определяется взаимодействием между „тепловой вибрацией" и другими факторами, среди которых, конечно, при известных температурах, изменение в связях электронов валентности.

Открывается новое поле для исследований в этой области и отмечается непосредственная практическая связь с областью метрологии и сопротивления материалов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Вкладка I. Спектры расширения поваренной соли (NaCl) при последовательных нагревах; × прибл. 500.

Рис. 1. — Монокристалл поваренной соли, разрезанный параллельно ребру куба, длина образца 32 мм, диаметр 4 мм, первый нагрев со скоростью 3° С в минуту. Спектр представлен для температур между 23° и 350°С; нагрев продолжался до 700°С.

Рис. 2. — То же, при втором нагреве.

Рис. 3. — То же, при третьем нагреве.

Рис. 4. — Поликристаллическая поваренная соль; длина образца 36 мм, диаметр 4 мм, первый нагрев со скоростью 3°С в минуту. Спектр представлен для температур между 23° и 300°С; нагрев продолжался до 700°С.

Рис. 5. — То же, при втором нагреве.

Рис. 6. — То же, при третьем нагреве.

Вкладка II.

Рис. 1. — Спектр расширения палочки, вырезанной косо относительно главной оси из монокристалла кварца, длиной в 50 мм и диаметром 4 мм, нагрев от 23° до 400 °С со скоростью 3° С в минуту.

Рис. 2. — То же, при температурах от 400°С до 578°С. Фотокопия сделана в тех же условиях, как для рис. 1.

Рис. 3. — То же, от 578°С до 1000°С.

Рис. 4. — То же, как и на рис. 3, но сбольшей выдержкой для возможности выявления деталей.

Рис. 5. — Спектр расширения палочки из иенского стекла длиной в 50 мм и диаметром 4 мм, нагрев со скоростью 3°С в минуту между 23° и 300°С.

Рис. 6. — Спектр расширения палочки вырезанной из очень чистого монокристалла кремния длиной 48 мм, диаметром 4 мм, нагрев со скоростью 3°С в минуту между 23° и 1000°С.

Рис. 7. — Спектр расширения стержня из электролитического железа длиной в 50 мм и диаметром 4 мм; нагрев со скоростью 3°С в минуту между 23° и 600°С.

Рис. 8. — То же, продолжение нагрева от 600° до 880°С.

Рис. 9. — То же, между 880°С и 1000°С.

Рис. 10. — То же, для цинка между 23 и 350°С.

DU CARACTÈRE DISCONTINU DE LA DILATATION DES CORPS SOLIDES

RÉSUMÉ

Au point de vue théorique, on pouvait prévoir, affirment les auteurs, que la dilatation d'un monocristal a lieu par sauts et que celui-ci ne saurait prendre qu'une suite discrète de températures, également déterminée par les dimensions du cristal.

Après avoir établi expérimentalement que les corps solides se dilatent par sauts, que ce soient des monocristaux, des matériaux polycristallins ou des verres, les auteurs considèrent comme probable une dilatation semblable des liquides.

Ils constatent que les niveaux stationnaires de la dilatation sont plus nets dans le cas des monocristaux et mieux marqués pour les matériaux ayant peu de défauts dans leur réseau cristallin.

Ils introduisent la notion nouvelle de «spectre de dilatation», qui est déterminé par l'interaction de la «vibration thermique» et autres facteurs, dont assurément, à certaines températures, des changements se rattachant aux électrons de valence.

Ils frayent le chemin à de nouvelles recherches dans ce domaine et remarquent des relations directes, du sujet traité, avec la pratique, dans le domaine de la métrologie et de la résistance des matériaux.

EXPLICATION DES FIGURES

Planche I. — Spectres de dilatation du sel gemme (NaCl) soumis à des chauffages successifs (X env. 500 fois).

Fig. 1. — Monocristal de sel gemme, taillé parallèlement à l'arête du cube, longueur de l'échantillon 32 mm, diamètre 4 mm, premier chauffage à raison de 3°C par minute. Le spectre est rendu entre 23° et 350°C; le chauffage a été continué jusqu'à 700°C.

Fig. 2. — Idem, lors du second chauffage.

Fig. 3. — Idem, lors du troisième chauffage.

Fig. 4. — Sel gemme polycristallin, longueur de l'échantillon 36 mm, diamètre 4 mm, premier chauffage à raison de 3°C par minute. Le spectre est rendu entre 23° et 300°C; le chauffage a été continué jusqu'à 700°C.

Fig. 5. — Idem, lors du second chauffage.

Fig. 6. — Idem, lors du troisième chauffage.

Planche II

Fig. 1. — Spectre de dilatation d'une baguette taillée dans un monocristal de quartz obliquement par rapport à l'axe principal. Longueur 50 mm, diamètre 4 mm. Chauffage de 23° à 400°C à raison de 3°C par minute.

Fig. 2. — Idem, de 400° à 578°C ; la copie photographique a été faite dans les mêmes conditions que celle de la figure 1.

Fig. 3. — Idem, de 578° ; 1 000°C.

Fig. 4. — Idem, comme dans la figure 3, copiée avec une durée de pose plus longue afin de pouvoir observer les détails.

Fig. 5. — Spectre de dilatation d'une baguette en verre d'Iéna de 50 mm de long et de 4 mm de diamètre ; chauffage à raison de 3°C par minute entre 23° et 300°C.

Fig. 6. — Spectre de dilatation d'une baguette découpée dans un monocristal de silicium de grande pureté, longueur 48 mm, diamètre 4 mm, chauffage à raison de 3°C par minute entre 23° et 1 000°C.

Fig. 7. — Spectre de dilatation d'une baguette de fer électrolytique ; longueur 50 mm, diamètre 4 mm ; chauffée à raison de 3°C par minute entre 3° et 600°C.

Fig. 8. — Idem, continuation du chauffage entre 600° et 880°C.

Fig. 9. — Idem, entre 880° et 1 000°C.

Fig. 10. — Idem, pour le zinc, entre 23° et 350°C.

BIBLIOGRAFIE

1. O. Bolgiu, M. Bolgiu, Tr. Negrescu, Studii şi cercetări de metalurgie, **V**, *4* (1960) ; Revue Roumaine de Métallurgie 1960.
2. O. Bolgiu, A. Dumitrescu, Studii şi cercetări de metalurgie, **IV**, *4*, 587 (1959).
3. — , Silicates industriels, Bruxelles, noiembrie, 617 (1960).
4. — , Studii şi cercetări de metalurgie, *1—2*, 155 (1957) ; Revue Roumaine de Métallurgie, **II**, 145 (1957).
5. A. H. Cottrell, *Theoretical structural metallurgy*. Londra, 108—110 (1955).

CONTRIBUȚII CU PRIVIRE LA NATURA ȘI POSIBILITĂȚILE DE VALORIFICARE A SPEISULUI DE LA UZINELE DE PLUMB DIN REGIUNEA MARAMUREȘ

DE

AL. LUPU și L. DRĂGAN

La uzinele de plumb din regiunea Maramureș, se obține în urma operației de topire în oalele de scurgere a plumbului un strat de material deasupra plumbului denumit local „tarce". În practica mondială stratul care se separă între plumb și mată este cunoscut sub numele de speis.

În timpul topirii reducătoare a concentratelor de plumb, în cazul că acestea au conținut mai ridicat de As și Sb, se obține produsul denumit speis. Acesta este un aliaj de sulfoarseniuri și sulfoantimoniuri de diferite metale, care au capacitatea de a concentra Ni, Co, atunci cînd acestea există în concentrat, precum și Au și Ag, ceea ce determină prelucrarea sa în ve derea extragerii acestor metale.

Speisul este un produs greu fuzibil, necesitînd temperaturi ridicate de lucru pentru a evita înfundarea cuptorului, respectiv necesită un consum mărit de cocs. De aceea, obținerea speisului este utilă numai în cazul în care șarja conține o cantitate suficientă de Ni și Co, deoarece se conduce procesul în vederea extragerii acestor metale.

În caz contrar, se conduce prăjirea în așa fel încît să se îndepărteze prin volatilizare cea mai mare parte din As și Sb, iar la topire se caută să nu se realizeze în cuptor o atmosferă puternic reducătoare.

Compoziția chimică a speisului variază în limite largi, în funcție de compoziția și caracterul materialelor care alcătuiesc șarja [1], caracteristice fiind conținuturile ridicate de Fe (43—71 %) și As (15—35 %), după cum reiese din tabela 1 [2], [3]. Conținutul ridicat de Fe se explică și prin temperatura înaltă de topire a speisului.

Proprietățile speisului nu sînt încă suficient studiate. Se pot determina unele proprietăți ale arseniurilor și antimoniurilor prezente, pe baza studierii diagramelor de echilibru.

Tabela 1

Compoziţia unor speisuri de uzină

Nr. crt.	As	Sb	Fe	Pb	Cu	Ni	Co	Au	Ag	S
1*)	15,6	—	71,6	3,50	1,2	—	—	—	0,049	5,5
2*)	20,75	—	63,8	0,50	0,63	—	—	—	0,109	4,61
3*)	35	0,6	43,3	4,60	7,80	—	—	0,0007	0,134	4,4
4*)	31,47	urme	60,6	0,50	0,36	0,088	—	urme	0,085	5,82
5*)	31,17	urme	59,40	0,70	5,06	urme	urme	—	0,014	2,80
6*)	32,50	—	56,80	2,00	4,00	—	—	0,0034	0,044	—
7*)	82,95	0,17	57,00	2,20	1,06	—	—	—	0,023	3,34
8*)	23,60	5,90	55,00	1,90	3,00	5,10	5,10	—	0,017	3,00
9*)	18,75	2,45	57,00	1,75	1,96	—	—	—	0,037	9,60
10**)	25,40	4,8	54,63	1,88	3,17		2,26	—	160 g/t	2,74
11**)	27,90	5,48	54,19	1,05	2,30		0,76	urme	130	3,10
12**)	21,90	3,83	59,58	0,70	1,67		3,50		120	1,80
13**)	30,18	0,27	61,45	2,50	0,44		1,07	urme	65	1,38

*) După D. M. Cijikov [2].
**) După F. M. Loskutov [3].

Din diagramele de echilibru redate în figurile 1 şi 2 se vede că As dă compuşi chimici şi eutectice cu Fe şi Cu ; Pb nu formează compuşi chimici şi eutectice cu As şi la temperaturi inferioare punctului de topire a Pb, se separă două straturi lichide de Pb şi As (fig. 3).

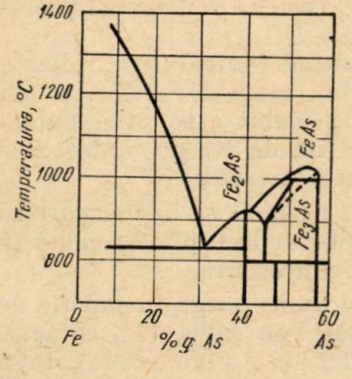


Fig. 1. — Diagrama de stare a sistemului Fe-As.

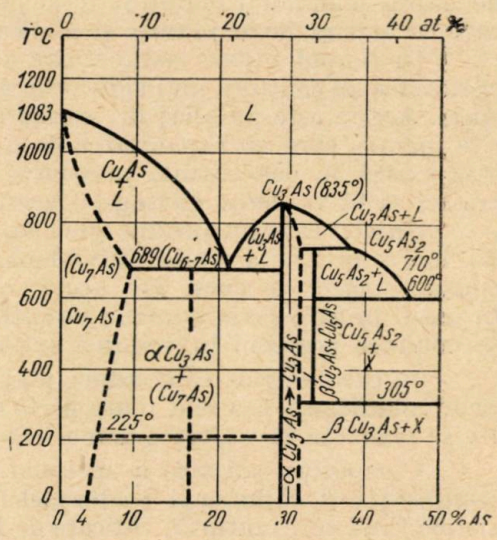


Fig. 2. — Diagrama de stare a sistemului Cu-As.

În funcţie de conţinutul de Fe şi Co speisul poate avea proprietăţi magnetice.

Cuprul trece în speis în cantități mai mari în cazul cînd șarja nu conține suficient sulf pentru formarea matei.

Greutatea specifică a speisului este ceva mai mare decît a matei (6—7 kg/dm³) de aceea se decantează între plumb și mată.

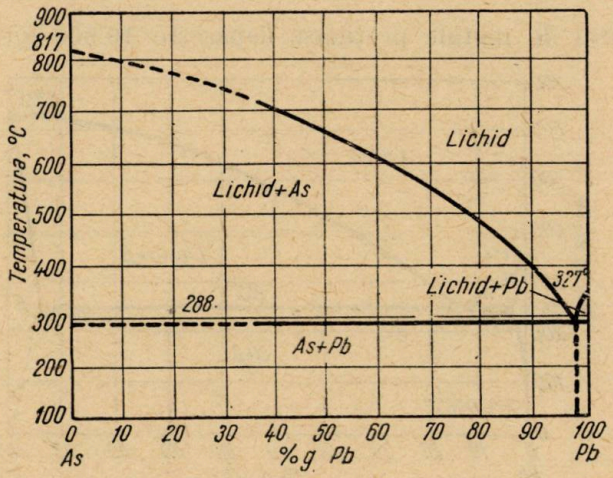


Fig. 3. — Diagrama de stare a sistemului Pb-As.

La uzinele de plumb de la noi din țară, în urma prelucrării concentratelor plumbo-cuproase cu un conținut mediu de 0,1—0,7 % As și 0,3—1,7 % Sb, rezultă, după cum s-a arătat mai sus, un produs asemănător ca aspect speisului.

Caracteristic pentru acest produs este conținutul ridicat de Cu (30—45 %) și de Pb (18—30 %); în ultimul timp s-au obținut asemenea speisuri cu un conținut ridicat de Au și Ag.

Compoziția chimică variază în limite largi, după cum se vede în tabela 2.

Tabela 2

Compoziția unor speisuri din regiunea Maramureș

Nr. crt.	Pb	Cu	Fe	S	As	Sb
1	31,2	36,3	10	1,9	16,5	0,2
2	0,5—2	1,5—5	55—60	3—10	20—32	1—6
3	26—30	39—40	7—14	3—13	3,5—10	3—6,9
4	39,3	41	—	—	—	12,7
5	38,6	39,2	—	—	—	13,3
6	34,4	41,4	—	—	—	15,8

Lucrarea de față își propune să studieze unele speisuri de la Baia Mare, în vederea stabilirii structurii lor și pe baza acesteia să se analizeze cauzele probabile ale apariției lor și unele posibilități de valorificare.

Materialul cercetat are următoarea compoziţie chimică elementară :

Cu	Pb	Fe	Zn	S	As	Sb	CaO	Al_2O_3	SiO_2
36—40	18—21	10—15	2,5—4	8—12,5	2,2—3,7	4—6,9	5—7	2—3,5	0

Conţinutul de metale preţioase depăşeşte 10 000 g/t.

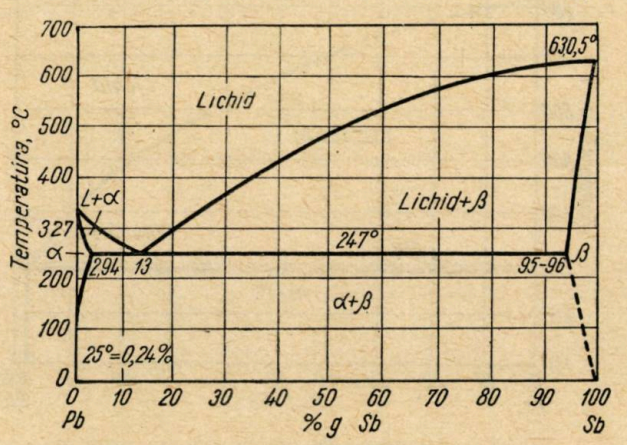


Fig. 4. — Diagrama de stare a sistemului Pb-Sb.

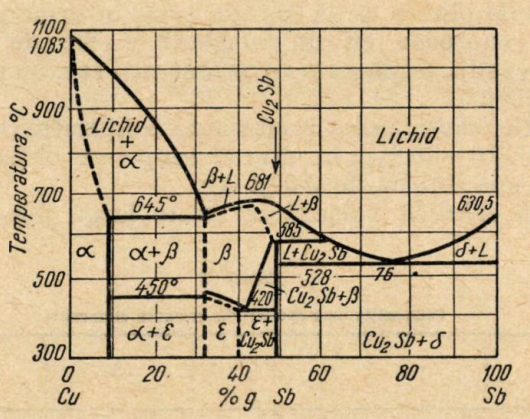


Fig. 5. — Diagrama de stare a sistemului Cu-Sb.

În afară de analizele chimice elementare, au fost efectuate şi analize fazice în vederea stabilirii formei sub care se află cuprul în aceste materiale. Analizele au indicat următoarea repartiţie a cuprului :

Formele principale sub care se găseşte Cu în speis

% Cu_2O	CuO	Cu_{met}	CuS	Cu_2S	alte forme	$CuSO_4$
47,5	28	10,2	7,8	4,6	1,9	0

În ceea ce privește structura acestui speis, a fost efectuat un studiu al microstructurii, pentru a se stabili dacă el constituie prin natura și compoziția sa un speis tipic, sau un produs intermediar asemănător, și pentru a se stabili care sînt constituenții și compușii principali prezenți.

Au fost confecționate eșantioane cu suprafețe lustruite, care au fost studiate la microscop în lumină reflectată, comparîndu-se cu cîteva eșantioane de speis tipic. Suprafețele lustruite au fost cercetate în stare neatacată și în stare atacată cu diferiți reactivi, ca : HCl conc.; 1 : 1; HNO_3 conc ; HNO_3 1 : 1 ; $FeCl_3$ sol. 10 % și 25 %, KCN sol. 25 %; sol. $KMnO_4$ + + H_2SO_4 ; $AgNO_3$ 0,1 N.

Compușii frecvent întîlniți au fost următorii :

1. *Magnetită* — Fe_3O_4, care apare fie sub formă de dendrite mici ca în micrografia din figura 6, fie sub formă globulară ca în micrografia din figura 7 (atac cu soluție de $KMnO_4 + H_2SO_4$).

2. *Domeykit* — Cu_3As, apare sub formă de rețele galbene strălucitoare, sau în cuiburi, ca în micrografiile din figurile 8 și 9 ; compusul este pus în evidență prin atac cu KCN sol. 25 %, deoarece în stare neatacată se deosebește greu de fondul eșantionului. La atacul cu reactivul menționat, compusul schimbă culoarea în galben ruginiu, cu nuanțe roz.

3. *Arseniura de fier* — $FeAs_2$, apare vizibil în urma atacului cu HNO_3, sub formă de puncte ușor brune, ca în micrografia din figura 10. În stare neatacată se observă foarte greu, fiind strălucitoare și de culoare asemănătoare cu a fondului de bază. Posibil ca același compus să apară și sub formă de linioare fine, dată fiind aceeași comportare la atac.

4. Se observă un compus relativ frecvent, care pe suprafețe neatacate apare de culoare verzue mai închis sau mai deschis ; se poate observa în micrografia din figura 11.

5. *Sulfuri de cupru* — apar diferite tipuri, simple sau asociate, sau chiar sub formă de eutectic (bornit cu calcozină), alcătuind în unele eșantioane chiar fondul de bază.

În cîteva eșantioane apare CuS sub formă dendritică după cum se vede în micrografia din figura 12.

6. *Mai apare un compus* relativ frecvent, de culoare galbenă asemănătoare culorii pirotinei, și de o formă foarte regulată, după cum se vede în micrografia din figura 8. De remarcat este faptul că acest compus nu poate fi observat decît în urma atacării suprafeței cu HCl sol. 1 : 1 sau cu soluție de $KMnO_4 + H_2SO_4$. Apare pe un fond asemănător eutecticului dintre sulfura de cupru și fier.

7. *Cuprul metalic* apare rar, sub formă de picături și filamente.

8. *Fondul de bază* la majoritatea eșantioanelor apare în general galben-strălucitor. În urma atacului cu diferiți reactivi (KCN, $FeCl_3$, $KMnO_4 + H_2SO_4$), apare o structură deosebită, după cum se poate vedea în micrografia din figura 14.

De remarcat este faptul că nu s-a identificat nici un compus al plumbului, deși materialul conține un procent ridicat de plumb (20 %). Probabil că acesta se află prezent sub formă de diferite faze nedefinite.

În urma analizelor chimice elementare şi fazice, şi a studiului microscopic efectuat, în comparaţie cu speisul tipic obţinut la uzinele din străinătate se constată următoarele :

a) Conţinutul de Fe şi As al speisului de la Baia Mare este mult inferior speisului tipic : 10—15% Fe respectiv 2,2—3,7% As faţă de 43—71% Fe şi 15—35% As.

b) Constituenţii de bază nu sînt arseniurile ca în cazul speisului clasic, ci diferite tipuri de sulfuri de cupru şi faze asupra naturii cărora există încă discuţii.

c) Speisul obţinut la uzinele de plumb din regiunea Maramureş nu este un speis tipic, ci un produs intermediar între speis, mată şi scoarţe cuproase, care îmbină proprietăţi şi caracteristici ale acestor trei produse metalurgice.

În acest produs sînt prezente numeroase faze ai căror componenţi nu sînt individualizaţi şi deci n-au putut fi identificaţi pe baza proprietăţilor lor optice specifice.

Conţinutul ridicat în Cu şi metale preţioase ale acestui produs impune valorificarea lui.

Există două posibilităţi de a prelucra acest material : prin metode pirometalurgice sau prin metode hidrometalurgice.

Se poate prelucra, prin convertizare, cu bune randamente de extragere a cuprului (90—95%) ca adaos la şarja de convertizare.

În urma analizei fazice pentru Cu se constată că peste 85% din Cu existent se află sub formă de compuşi oxidici şi restul sub formă de sulfuri. De aici rezultă posibilitatea de prelucrare pe cale hidrometalurgică, fiind necesară însă în prealabil o prăjire oxidantă, în vederea trecerii şi a sulfurii într-o formă uşor solubilă, pentru a obţine randamente de extracţie cît mai ridicate. În lucrarea de faţă s-au făcut încercări de extragere a Cu pe cale hidrometalurgică, pentru a se vedea dacă în aceste condiţii se pot obţine rezultate comparabile cu cele realizate la convertizare ; în acest caz metoda hidrometalurgică ar prezenta avantajul posibilităţii de valorificare directă şi a stibiului, care iniţial este în cantitate interesantă (6—7%).

S-au făcut mai întîi cercetări în legătură cu condiţiile optime de prăjire, care să asigure randamente bune de extracţie a Cu în urma operaţiei de leşiere.

În urma unui studiu calcografic materialul a fost supus unei măcinări la o fineţe de 250 ochiuri/ţol pentru a putea fi puse în libertate particulele de sulfuri ce urmează a fi oxidate.

S-a studiat influenţa temperaturii de prăjire şi a duratei de prăjire asupra randamentului de extracţie a cuprului. S-au efectuat prăjiri la temperatura de 550, 600 şi 650°C. La temperaturi mai ridicate se produc numeroase lipituri, materialul devine păstos aglomerîndu-se în cele din urmă, ducînd la rezultate slabe la leşiere. Durata prăjirii a variat de la 15 min la 120 min din 15 în 15 minute. O durată de prăjire mai mare nu a determinat creşterea randamentului de extracţie a Cu.

Prăjirile au fost efectuate în atmosferă oxidantă şi cu agitare continuă, pentru ca particulele de material să vină în contact cît mai intim cu aerul.

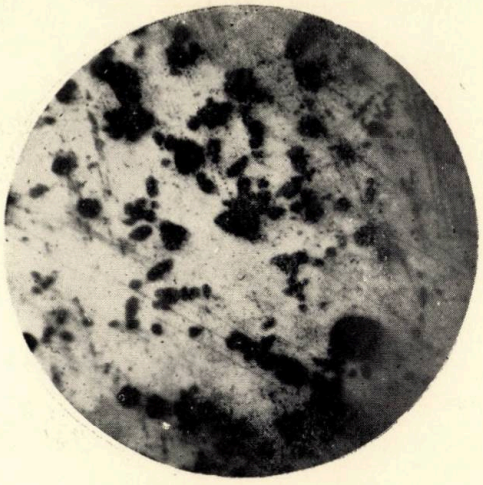


Fig. 6. — Magnetită sub formă dendritică ; × 100.

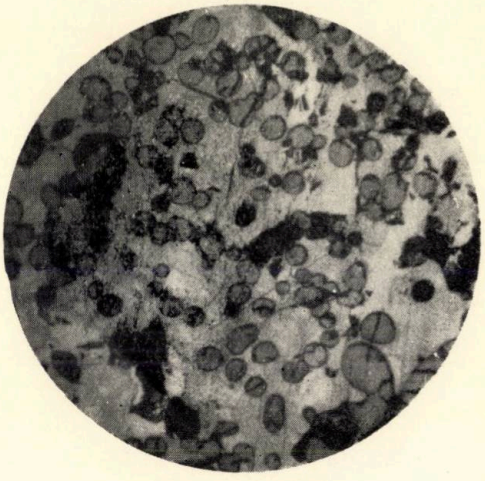


Fig. 7. — Magnetită sub formă globulară ; × 100.

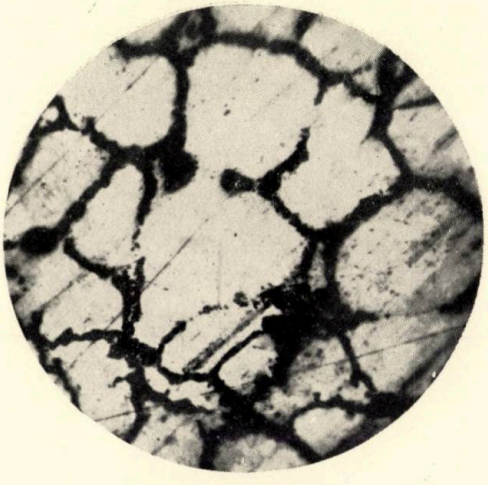
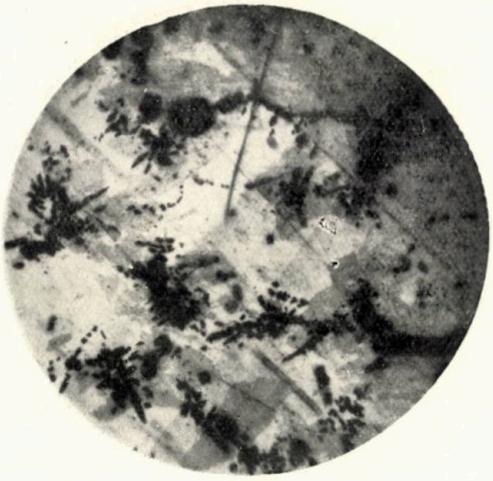


Fig. 8. — Domeykit (Cu_3As) sub formă de rețea ; atac cu $FeCl_3$, 20 % × 100.

Fig. 9. — Domeykit (Cu_3As); atac cu HCl 1 ; 1 ; × 100.



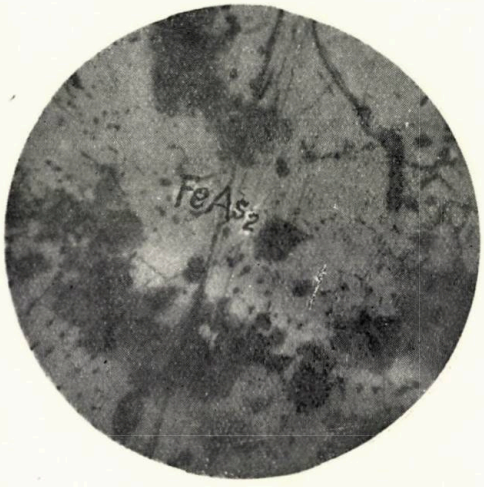


Fig. 10. — $FeAs_2$ — punctiformă ; atac cu HNO_3, 32 % ; × 100.

Fig. 11. — Dygenit (*Dg*), domeykit, eutectic de bornit și CuS(*E*) ; × 100.

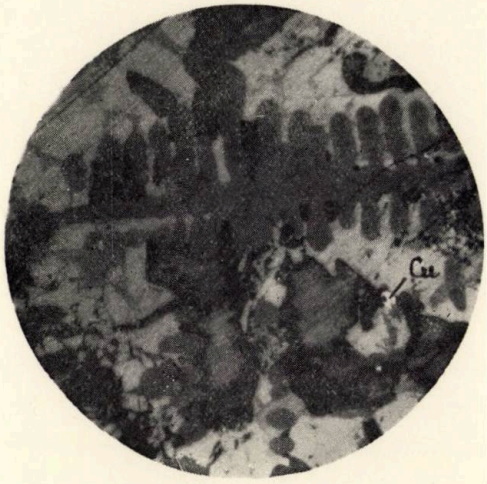


Fig. 12. — CuS sub formă dendritică, Cu metalic; × 100.

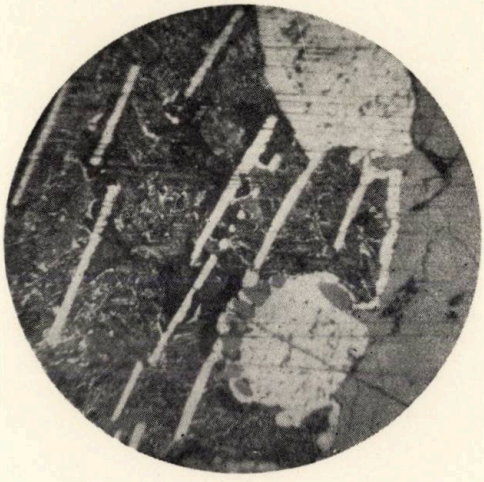


Fig. 13. — FeS, galben strălucitor pe un fond de sulfuri de cupru; atac $KMnO_4 + H_2SO_4$; × 100.

Fig. 14. — Fondul de bază — sulfuri de cupru de diferite tipuri; atac cu KCN, 25%; × 100.

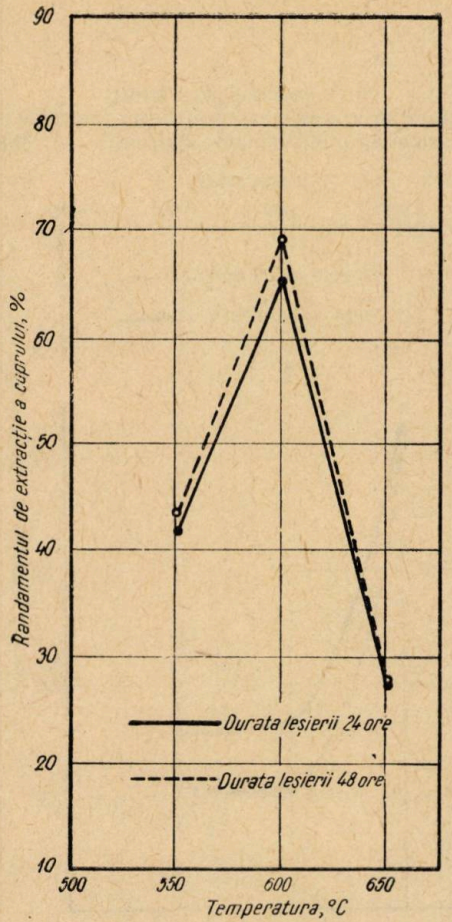


Fig. 15. — Variația randamentului de extracție a cuprului în funcție de temperatura de prăjire. Durata prăjirii : 15 min.

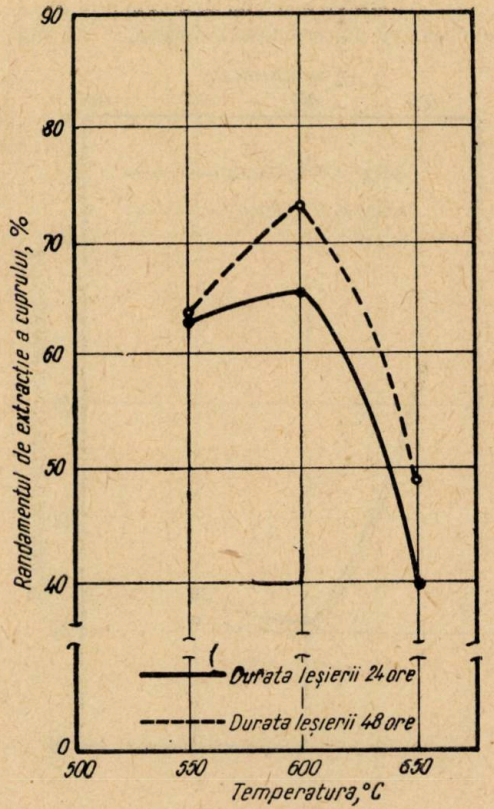


Fig. 16. — Variația randamentului de extracție a cuprului în funcție de temperatura de prăjire. Durata prăjirii : 30 min.

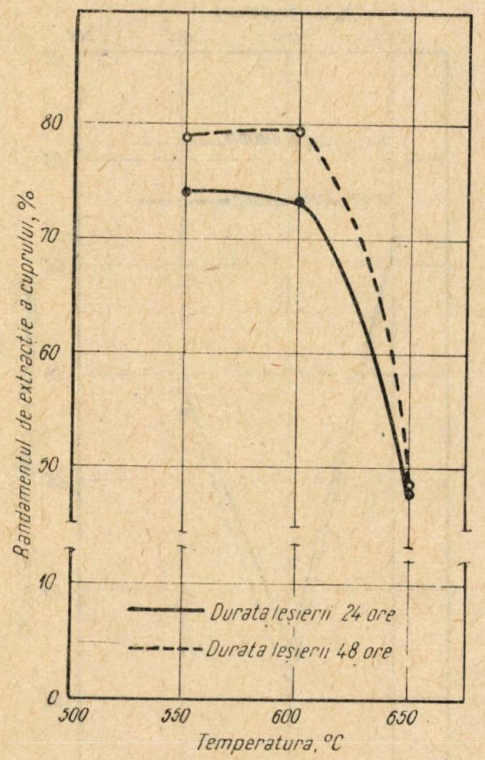


Fig. 17. — Variația randamentului de extracție a cuprului în funcție de temperatura de prăjire. Durata prăjirii : 45 min.

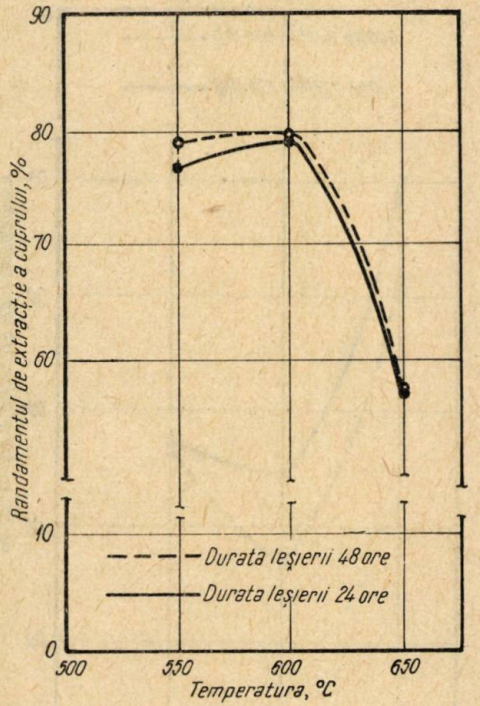


Fig. 18. — Variația randamentului de extracție a cuprului în funcție de temperatura de prăjire. Durata prăjirii : 60 min.

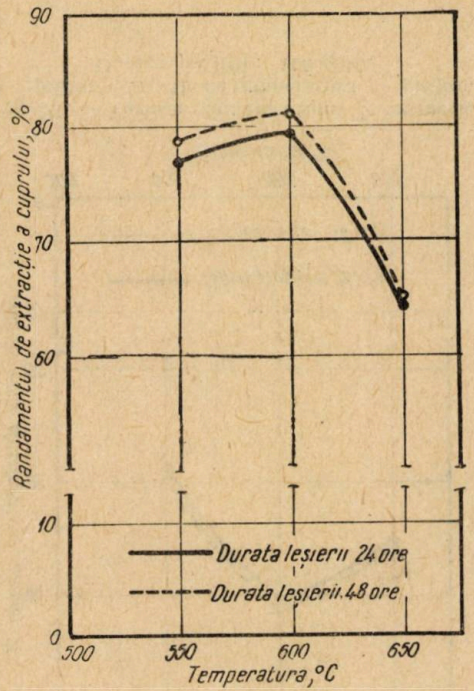


Fig. 19. — Variația randamentului de extracție a cuprului în funcție de temperatura de prăjire. Durata prăjirii : 75 min.

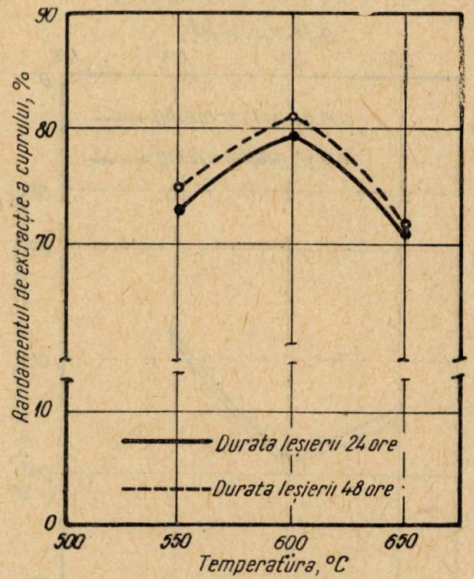


Fig. 20. — Variația randamentului de extracție a cuprului în funcție de temperatura de prăjire. Durata prăjirii : 90 min.

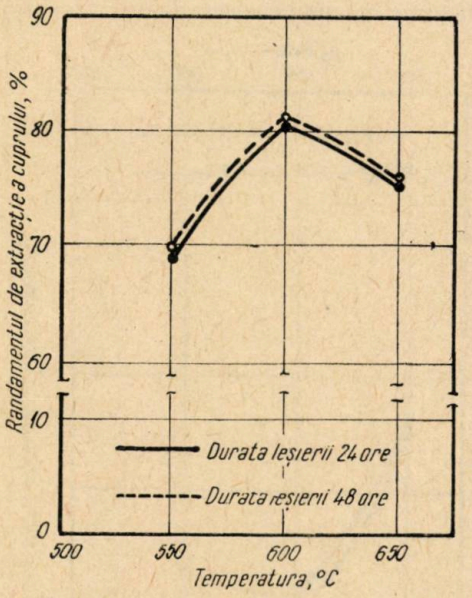


Fig. 21. — Variația randamentului de extracție a cuprului în funcție de temperatura de prăjire. Durata prăjirii : 105 min.

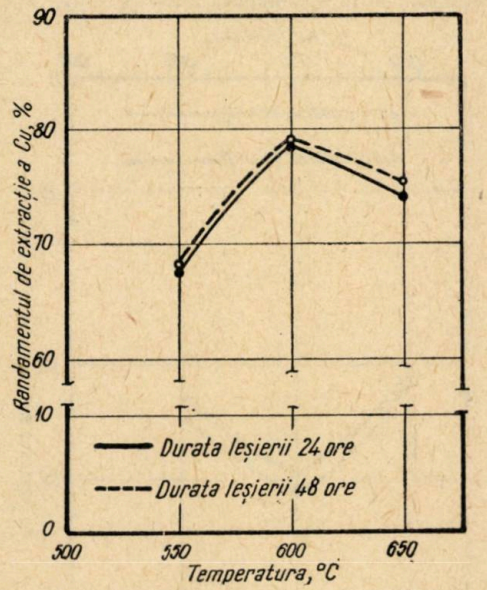


Fig. 22. — Variația randamentului de extracție a cuprului în funcție de temperatura de prăjire. Durata prăjirii : 120 min.

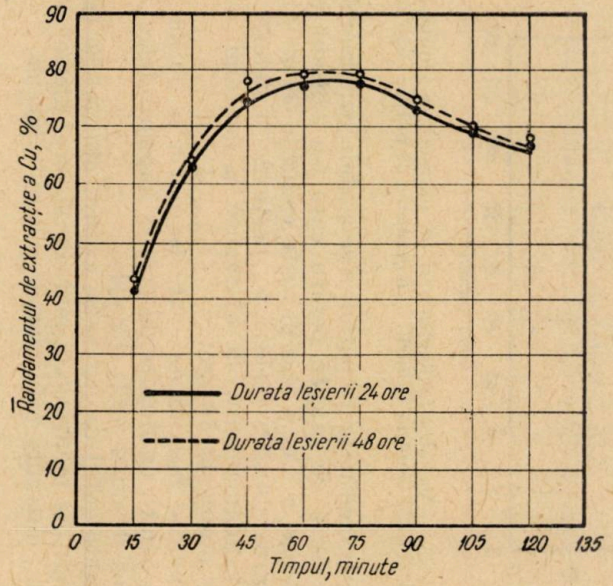


Fig. 23. — Variația randamentului de extracție a cuprului în funcție de durata prăjirii. Temperatura de prăjire : 550°C.

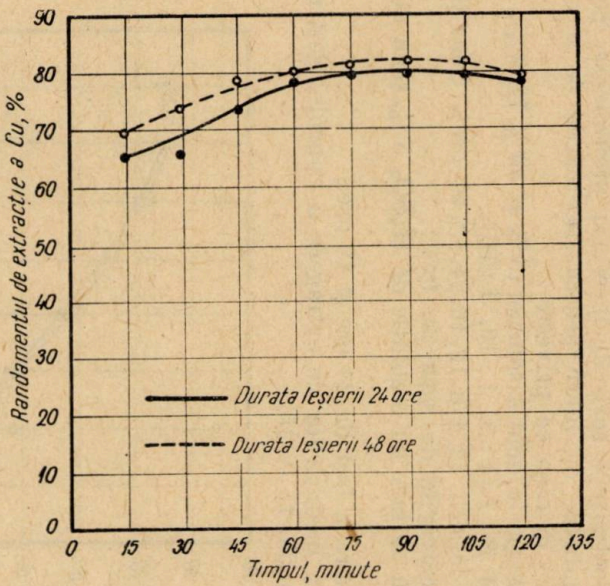


Fig. 24. — Variația randamentului de extracție a cuprului în funcție de durata prăjirii. Temperatura de prăjire : 600°C.

Au fost efectuate o serie de încercări preliminare, pe baza cărora s-au stabilit condiţiile de lucru pentru încercările de serie. Astfel s-au efectuat încercări în ceea ce priveşte :

— concentraţia în acid a soluţiei (5 % şi 10 % H_2SO_4),

— raportul $S : L$ (1 : 5, 1 : 10, 1 : 15),

— durata leşierii (2, 4, 8, 12, 16, 24, 48, 52 ore). Condiţiile de lucru alese pentru încercările de serie au fost :

leşiere prin agitare cu o soluţie de H_2SO_4 5 %, şi cu un raport S : L de 1 :10 ;

durata leşierii a fost de 24 ore şi 48 ore.

Rezultatele încercărilor de extragere a cuprului sînt redate în diagramele din figurile 15 — 25.

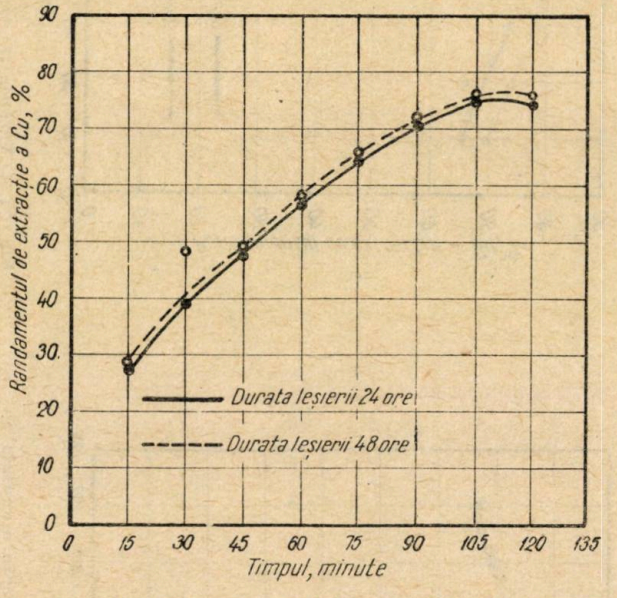


Fig. 25. — Variaţia randamentului de extracţie a cuprului în funcţie de durata prăjirii. Temperatura de prăjire : 650°C.

Experienţele efectuate au permis a se stabili următoarele :

— Temperatura de prăjire pentru care s-a obţinut un randament maxim de extracţie a Cu, a fost în toate cazurile temperatura de 600°C.

— Prelungirea duratei de leşiere peste 24 h determină o creştere neînsemnată a randamentului de extragere a cuprului, de aceea nu se recomandă a se merge la 48 ore.

— Randamentul maxim de extracţie a Cu se obţine în cazul prăjirii oxidante la 600°C, cu durate de prăjire cuprinse între 75 . . .105 min, atingînd valoarea de circa 82 % (fig. 24).

Totuşi randamentul de extracţie optim, obţinut pe cale hidrometalurgică — în condiţiile menţionate mai sus — este inferior randamentelor de extracţie a Cu, obţinute prin metode pirometalurgice.

Avînd în vedere acest lucru, precum şi conţinutul ridicat de Cu, este mai indicat ca acest produs intermediar să fie valorificat printr-o operaţie pirometalurgică, cum este convertizarea. Conţinutul de Sb de 4—6,9 % nu poate constitui un impediment, deoarece în amestec cu metale obişnuite se diluează în şarja de convertizare şi în final în cupru de convertizor poate ajunge sub limitele prevăzute de STAS. Prin convertizare se valorifică circa 95 % din cupru şi cel puţin 85 % din plumb. De asemenea, metalele preţioase se pot extrage uşor ulterior prin electroliza cuprului de convertizor.

Comunicare prezentată în sesiunea ştiinţifică de comunicări a cadrelor didactice din 1958

Institutul politehnic, Bucureşti. Laboratorul de metalurgie neferoasă

О ПРИРОДЕ И ВОЗМОЖНОСТЯХ ВАЛОРИФИКАЦИИ ШПЕЙЗЫ СВИНЦОВЫХ ЗАВОДОВ РАЙОНА БАЙЯ МАРЕ

РЕЗЮМЕ

Было проведено изучение так называемых „тарче" („tarce") продукта сходного со шпейзой, получаемого при восстановительной плавке свинцовых концентратов района Байя Маре. Продукт имеет повышенное содержание Cu (36—40 % и Pb (18—21 %).

В первой части работы описывается микроскопическое изучение образцов в отраженном свете, для определения существующих соединений и составляющих.

Установлено присутствие следующих соединений: Fe_3O_4, Cu_3As, $FeAs_2$, FeS, различных видов комбинированных сульфидов, образующих основу и других неопределенных точно фаз.

Во второй части работы были выполнены различные попытки получения меди гидрометаллургическим путем, причем определялись:

а) продолжительность и оптимальная температура обжига;

б) условия щелочения: соотношение L : S, продолжительность щелочения, концентрация кислоты в щелочном растворе.

Результаты микроскопического изучения и попыток получения меди представлены на рис. 6—14 и соответственно рис. 15—25.

В результате проведенных работ были сделаны следующие выводы:

1. Исследуемый материал не является типичной шпейзой, а промежуточным продуктом с общими свойствами с медным штейном, шпейзой и медными шликерами, содержащими сульфиды, мышьяковые и сурьмяные соединения, свободные металлы и т.д.

2. Выход меди гидрометаллургического способа вообще не превышает 80%, т.е. значение ниже выхода меди в случае применения пирометаллургических методов.

3. Рекомендуется обработка этого продукта путем конвертирования вместе с медными сплавами, причем валорифицируется до 90—95% имеющейся меди; свинец улетучивается, переходит в пылевидное состояние и улавливается в отношении более 90%, а содержащиеся ценные материалы валорифицируются при последующем рафинировании меди в конвертере.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма состояния системы Fe—As.
Рис. 2. — Диаграмма состояния системы Cu—As.
Рис. 3. — Диаграмма состояния системы Pb—As.
Рис. 4. — Диаграмма состояния системы Pb—Sb.
Рис. 5. — Диаграмма состояния системы Cu—Sb.
Рис. 6. — Магнетит дендритной формы; × 100.
Рис. 7. — Магнетит сфероидальной формы; × 100.
Рис. 8. — Домейкит (Cu_3As) в виде решетки; травление $FeCl_3$, 20%; × 100.
Рис. 9. — Домейкит (Cu_3As); травление HCl 1:1; × 100.
Рис. 10. — $FeAs_2$ — точечный; травление HNO_3, 32%; × 100.
Рис. 11. — Дигент (Dg), домейкит, эвтектик борнита и CuS(E); × 100.
Рис. 12. — CuS дендритной формы; Cu металлический; × 100.
Рис. 13. — FeS, желтый, блестящий на основе сульфида меди; травление $KMnO_4+H_2SO_4$; × 100.
Рис. 14. — Основа — различные виды сульфидов меди; травление KCN, 25%; × 100.
Рис. 15. — Изменение выхода меди в зависимости от температуры обжига; продолжительность обжига 15 мин.
Рис. 16. — Изменение выхода меди в зависимости от температуры обжига; продолжительность обжига 30 мин.
Рис. 17. — Изменение выхода меди в зависимости от температуры обжига; продолжительность обжига 45 мин.
Рис. 18. — Изменение выхода меди, в зависимости от температуры обжига; продолжительность обжига 60 мин.
Рис. 19. — Изменение выхода меди в зависимости от температуры обжига; продолжительность обжига 75 мин.
Рис. 20. — Изменение выхода меди в зависимости от температуры обжига; продолжительность обжига 90 мин.
Рис. 21. — Изменение выхода меди в зависимости от температуры обжига; продолжительность обжига 105 мин.
Рис. 22. — Изменение выхода меди в зависимости от температуры обжига; продолжительность обжига 120 мин.
Рис. 23. — Изменение выхода меди в зависимости от продолжительности обжига; температура обжига 550°C.
Рис. 24. — Изменение выхода меди в зависимости от продолжительности обжига; температура обжига 600°C.
Рис. 25. — Изменение выхода меди в зависимости от продолжительности обжига; температура обжига 650°C.

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE LA NATURE ET DES POSSIBILITÉS DE MISE EN VALEUR DU SPEISS DES USINES PRODUCTRICES DE PLOMB DE LA RÉGION DE MARAMUREŞ

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié les «tarces» — appellation roumaine d'un produit ressemblant au speiss — obtenues par la fusion réductrice des concentrés de plomb de la région de Maramureş contenant une forte proportion de cuivre (36—40 %) et de plomb (18—21 %).

Ils les ont d'abord examinées au microscope, en lumière réfléchie, ce qui leur a permis de constater la présence des composés suivants : Fe_3O_4, Cu_3As, $FeAs_2$, FeS, et de différents types de sulfures associés, constituant les éléments de base, ainsi que l'existence d'autres phases, non identifiées avec précision.

Ensuite, ils ont procédé à différents essais d'extraction du cuivre par voie hydrométallurgique, en déterminant :

a) la durée et la température optimum du grillage ;

b) les conditions de lessivage : rapport $L : S$, durée de l'opération et teneur en acide de la solution utilisée.

Les résultats de l'étude microscopique et des essais d'extraction du cuivre sont respectivement représentés par les figures 6—14 et 15—25.

Les travaux effectués ont permis de conclure que

1. Le matériel n'est pas un speiss typique mais un produit intermédiaire ayant des propriétés communes à la matte, au speiss et aux croûtes cuivreuses, contenant des sulfures, des arséniures, des antimoniures, des métaux libres, etc.

2. Les rendements de l'extraction du cuivre par la voie hydrométallurgique ne dépassent généralement pas 80 %, valeur inférieure aux rendements d'extraction du cuivre par des méthodes pyrométallurgiques.

3. Il est recommandable de travailler ce produit par conversion, en même temps que les mattes cuivreuses, ce qui permet de tirer parti d'un pourcentage de 90—95 % du cuivre présent ; le plomb se volatilise et passe dans les poussières que l'on capte dans une proportion de plus de 90 %, tandis que les métaux précieux seront valorisés lors du raffinage électrolytique du cuivre de convertisseur.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme d'équilibre du système Fe—As.
Fig. 2. — Diagramme d'équilibre du système Cu—As.
Fig. 3. — Diagramme d'équilibre du système Pb—As.
Fig. 4. — Diagramme d'équilibre du système Pb—Sb.
Fig. 5. — Diagramme d'équilibre du système Cu—Sb.
Fig. 6. — Magnétite à l'état dendritique (×100).

Fig. 7. — Magnétite à l'état globulaire (× 100).
Fig. 8. — Domeykite (Cu_3As) en réseau, attaquée par du $FeCl_3$ à 20% (× 100).
Fig. 9. — Domeykite (Cu_3As) attaquée par de l'acide chlorhydrique 1 : 1 (× 100).
Fig. 10. — $FeAs_2$ — ponctiforme ; attaqué par du HNO_3 à 32% (× 100).
Fig. 11. — Dygénite (Dg), domeykite, eutectique de bornite et du CuS (*E*) (×100).
Fig. 12. — CuS à l'état dendritique, Cu métallique (× 100).
Fig. 13. — FeS, jaune brillant sur fond de sulfures de cuivre ; attaque par du $KMnO_4$ + $+H_2SO_4$ (× 100).
Fig. 14. — Fond de base — sulfures de cuivre de différents types ; attaque par du KCN à 25 % (× 100).
Fig. 15. — Variation du rendement d'extraction du cuivre en fonction de la température de grillage.
Durée du grillage : 15′.
Fig. 16. — Variation du rendement d'extraction du cuivre en fonction de la température de grillage.
Durée du grillage : 30′.
Fig. 17. — Variation du rendement d'extraction du cuivre en fonction de la température de grillage.
Durée du grillage : 45′.
Fig. 18. — Variation du rendement d'extraction du cuivre en fonction de la température de grillage.
Durée du grillage : 60′.
Fig. 19. — Variation du rendement d'extraction du cuivre en fonction de la température de grillage.
Durée du grillage : 75′.
Fig. 20. — Variation du rendement d'extraction du cuivre en fonction de la température de grillage.
Durée du grillage : 90′.
Fig. 21. — Variation du rendement d'extraction du cuivre en fonction de la température de grillage.
Durée du grillage : 105′.
Fig. 22. — Variation de rendement d'extraction du cuivre en fonction de la température de grillage.
Durée du grillage : 120′.
Fig. 23. — Variation du rendement d'extraction du cuivre en fonction de la durée du grillage.
Température de grillage : 550°C.
Fig. 24. — Variation du rendement d'extraction du cuivre en fonction de la durée du grillage.
Température de grillage : 600°C.
Fig. 25. — Variation du rendement d'extraction du cuivre en fonction de la durée du grillage.
Température de grillage : 650°C.

BIBLIOGRAFIE

1. В. И. Смирнов, *Шахтная плавка в металлургии цветных металлов*. Металлургиздат, Москва, 1955.
2. Д. М. Чижиков, *Металлургия тяжелых цветных металлов*. Издат. АН СССР, 1948.
3. Ф. М. Лоскутов, *Металлургия свинца и цинка*. Металлургиздат, Москва, 1958.

OBȚINEREA TITANULUI PRIN REDUCEREA SODIOTERMICĂ A TETRACLORURII DE TITAN

DE

IOAN NIEDERKORN

De la descoperirea titanului de către Martin Klaprot în 1795 au trecut 150 ani pînă cînd acest metal a primit o importanță industrială. Acest răstimp neobișnuit de mare se explică prin greutățile deosebite întîmpinate la extragerea lui, dificultăți care au fost învinse pe scară industrială numai datorită tehnicității ridicate a metalurgiei în ultimii 15 ani [1], [2]. Însă, după prima tonă de titan obținut, producția lui s-a dezvoltat într-un ritm nemaiîntîlnit în istoria metalurgiei. De exemplu în S.U.A. în 1947 producția lui era de 2 tone, în 1951 de 500 tone, în 1954 de 5 000 tone, în 1955 de 7 000 tone, iar în 1957 pe de peste 15 000 tone.

Interesul deosebit acordat titanului de tehnica modernă se explică prin proprietățile lui remarcabile. Este destul să amintim că rezistența

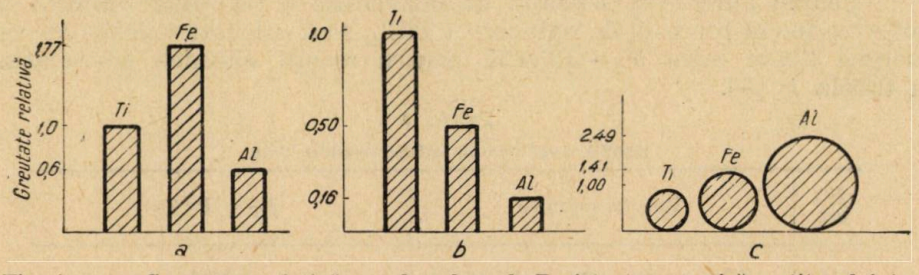


Fig. 1. — *a*. Greutatea relativă a volumelor; *b*. Rezistența mecanică a titanului în comparație cu fierul și aluminiul; *c*. Diametrele barelor de titan, fier și aluminiu cu aceeași rezistență mecanică.

lui mecanică este mai mare decît a fierului, avînd în același timp o greutate specifică de două ori mai mică. Rezistența mecanică a titanului față de fier și aluminiu este ilustrată în figura 1 [3].

O importanță deosebit de mare o au proprietățile anticorosive ale titanului. În ceea ce privește rezistența lui în apa de mare ocupă tot primul loc între metalele folosite în construcțiile navale.

Faza cea mai pretențioasă în tehnologia obținerii titanului este reducerea tetraclorurii de titan cu magneziu, sodiu sau alte metale [4].

Primele două metode au primit pînă în prezent dezvoltarea industrială.

Obiectul cercetărilor noastre era metoda sodiotermică de reducere a $TiCl_4$ deoarece, așa cum reiese din literatură, procedeul are cîteva avantaje esențiale față de metoda magneziotermică (metoda Kroll). În primul rînd separarea produselor de reacție se face mai simplu. Sodiul rămas în exces se îndepărtează la sfîrșitul reacției la o depresiune relativ mică, iar lesierea produselor de reacție se face în apă acidulată fără pericol de hidroliză a sărurilor.

Realizarea procesului de reducere este posibilă la o temperatură mai scăzută, ceea ce permite obținerea unor produse mai pure.

Este comparativ ușor de realizat un procedeu continuu ceea ce nu s-a realizat pe scară industrială cu metodă magneziotermică. Avantajele susmenționate au dus la creșterea ponderei metodei sodiotermice pînă la 36 % din producția titanului în S.U.A. (în 1958). Această pondere pe scară mondială este și mai mare și necontenit crește.

LUCRĂRI EFECTUATE

Scopul cercetărilor noastre a fost studierea aspectului calitativ și cantitativ al reacțiilor chimice care au loc la reducerea $TiCl_4$ cu sodiu, crearea unei instalații de laborator care să furnizeze date pentru o instalație pe scară pilot sau semiindustrial și în sfîrșit verificarea afirmației [5] potrivit căreia este posibilă obținerea unui titan compact granulat și nu burete.

CALCULE TERMODINAMICE

Pentru aprecierea sensului de dezvoltare a reacțiilor chimice care pot avea loc în procesul de reducere a $TiCl_4$, s-au calculat valorile variației energiei libere între 0° — 1250°K pentru reacții chimice sistematizate în tabela 1 [6].

Tabela 1

Ecuațiile simplificate ale variației energiilor libere

Nr. crt.	Reacții chimice	$F_T = P(T)$
1	$TiCl_4 + 4Na = Ti + 4NaCl$	$\Delta F_{T_1} = -207559 + 53{,}0\ T$
2	$TiCl_4 + Na = TiCl_3 + NaCl$	$\Delta F_{T_2} = -85105 + 48{,}5\ T$
3	$TiCl_4 + 2Na = TiCl_2 + 2NaCl$	$\Delta F_{T_3} = -131200 + 44{,}5\ T$
4	$TiCl_2 + 2Na = Ti + 2NaCl$	$\Delta F_{T_4} = -69578 + 13{,}0\ T$
5	$TiCl_4 + 1/3\ Ti = 4/3\ TiCl_3$	$\Delta F_{T_5} = -39579 + 33{,}3\ T$
6	$TiCl_4 + Ti = 2TiCl_2$	$\Delta F_{T_6} = -56240 + 31{,}2\ T$
7	$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$	$\Delta F_{T_7} = -116000 + 30{,}0\ T$

În figura 2 sînt prezentate curbele energiilor libere în funcție de temperatură trasate după ecuațiile desfășurate. În toate calculele termodinamice s-au folosit datele cele mai recente [7], [8], [9].

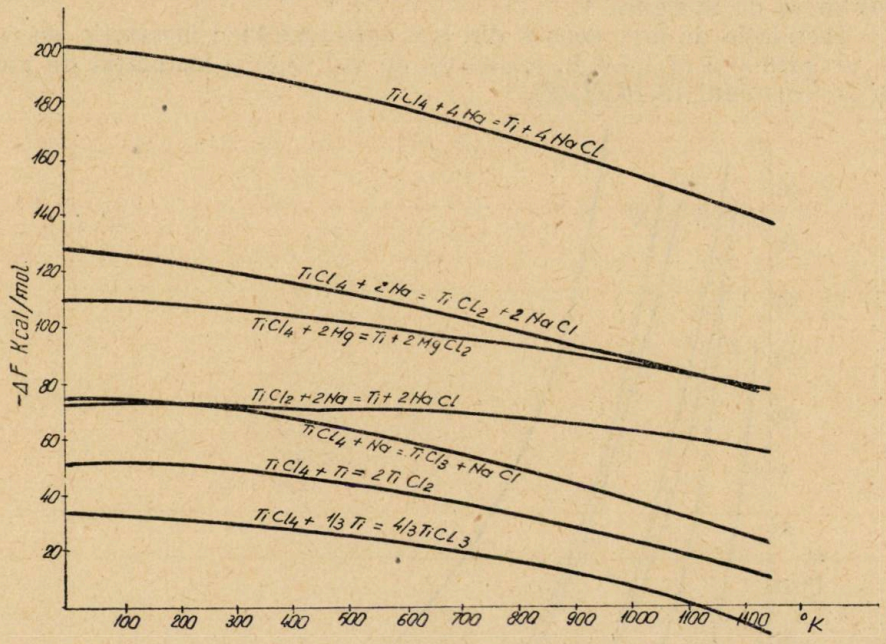


Fig. 2. — Variația energiei libere în funcție de temperatură pentru reacții de reducere a $TiCl_4$.

Calculele efectuate au arătat că reducerea $TiCl_4$ cu sodiu decurge în trepte cu formare de $TiCl_3$ și $TiCl_2$ faptul care este confirmat și de S u b i n [10]. Aceste produse însă în prezența sodiului se reduc pînă la titan metalic. La un exces suficient de sodiu prezența clorurilor inferioare în produsele reacției este foarte puțin probabilă. Valorile constantelor de echilibru (vezi fig. 3) ale reacțiilor studiate și concentrația clorurilor inferioare de titan în NaCl arată că reducerea $TiCl_4$ cu sodiu decurge complet pînă la titan metalic.

S-a dovedit ulterior că această concluzie teoretică este în contradicție cu practica reducerii $TiCl_4$ cu sodiu unde în amestecul rezultat din reducere se observă totdeauna prezența unei cantități mai mari sau mai mici de cloruri inferioare ale titanului. Cum se va vedea în continuare. prezența lor este condiționată de modul de lucru și în anumite condiții pot fi aduse la cantități foarte mici.

Din calculele termice efectuate a mai reieșit că pentru un regim de lucru izotermic este necesară îndepărtarea din reactor a 34,0 kcal pe 1 atom-gram de titan, iar în cazul unei izolări termic ideale temperatura în reactor nu poate să se ridice deasupra temperaturii de fierbere (1465°C) a NaCl.

LUCRĂRI EXPERIMENTALE

Schema de principiu a instalației folosite pentru efectuarea experiențelor se dă în figura 4.

Instalația de fapt constă din trei subansamble : instalația de reducere propriu-zisă (*1,2,3,4,5*), instalația de vid (*7,8*) și instalația de purificare a argonului (*9,10,11,12*).

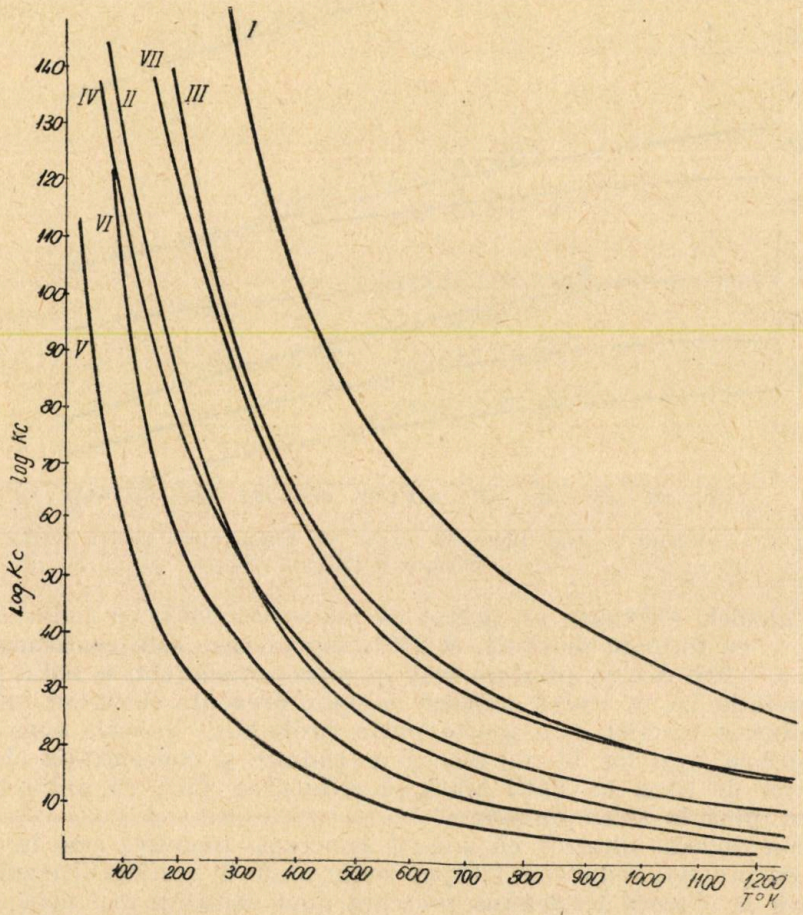


Fig. 3. — Logaritmul constantelor de echilibru în funcție de temperatură.

I. $TiCl_4 + 4Na = Ti + 4NaCl$
II. $TiCl_4 + Na = TiCl_3 + NaCl$
III. $TiCl_4 + 2Na = TiCl_2 + 2NaCl$
IV. $TiCl_2 + 2Na = Ti + 2NaCl$
V. $TiCl_4 + 1/3\ Ti = 4/3\ TiCl_3$
VI. $TiCl_4 + Ti = 2TiCl_2$
VII. $TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$.

Pentru controlul temperaturii s-a folosit un milivoltmetru (*1*) cu termocuplu Pt-PtRh (*3*) tija căruia s-a introdus printr-o țeavă de oțel inoxidabil în zona de reacție.

Temperatura necesară în reactor s-a obținut cu ajutorul cuptorului electric (*5*). Cu pompa de vid (*7*) s-a evacuat aerul din instalație iar depresiunea s-a măsurat cu un vacuumetru (*8*). Din butelia (*13*) argonul

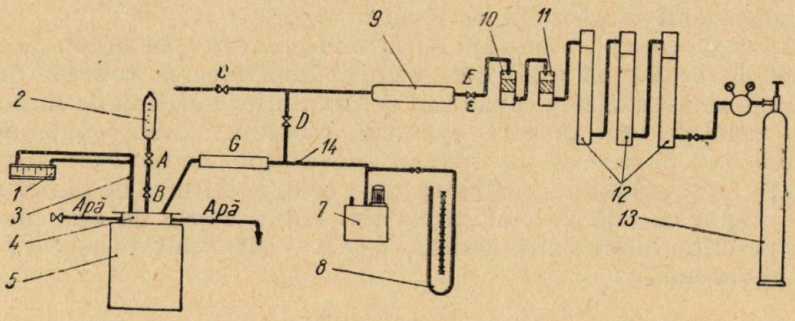


Fig. 4. — Schema instalației de reducere a $TiCl_4$ cu sodiu.

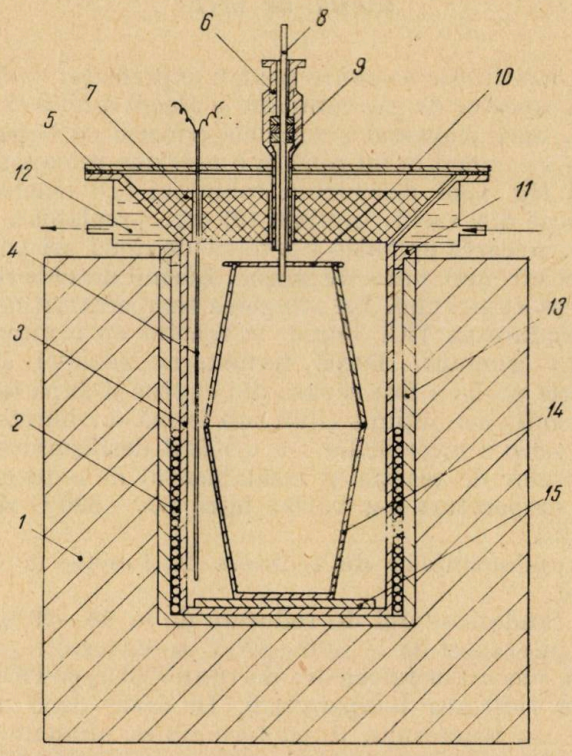


Fig. 5. — Secțiune prin reactorul de reducere a $TiCl_4$.

trecea prin trei coloane de purificare (*12*) conținînd o soluție saturată de HN_4Cl în NH_4OH în prezența strunjiturii de cupru pentru reținerea oxigenului din argon. Turnuri cu acid sulfuric (*10,11*) au reținut vaporii

de amoniac atrenați. Vasul de tampon (*9*) din cauciuc servește și drept rezervor de argon purificat. Mai tîrziu între (*9*) și (*10*) s-a intercalat un tub de oțel inoxidabil umplut cu titan metalic încălzit pînă la 900°C pentru reținerea azotului și a eventualelor urme de oxigen din argon.

Construcția reactorului se vede în figura 5.

Tubul de cuarț (*8*) servește la introducerea $TiCl_4$ în spațiu de reacție. Sistemul de presetupă (*6,9*) etanșeizează introducerea tubului de cuarț (*8*). Ecranizarea termică a capacului se făcea printr-un dop de șamotă (*7*); (*3*) este vasul de oțel în care se așază creuzetul dublu conic din oțel inoxidabil (*14*) în care de fapt aveau loc reacțiile de reducere a $TiCl_4$ cu sodiu; (*2*) — rezistentă de încălzire; (*1*) — izolație termică de șamot; (*4*) — termo — cuplu cu tijă de oțel inoxidabil (*10*) — capac de oțel inoxidabil care nu permite împroșcarea sodiului; (*11*) — garnitură de asbest; (*13*) — creuzet de șamot.

MODUL DE LUCRU

Sodiul în cantitățile necesare pentru experiențe, curățat de pelicula de oxid într-un amestec de gaz lampant și alcool amilic (3 :1) s-a introdus în creuzet (*14*), apoi reactorul s-a închis ermetic cu capacul de oțel. Cu pompa de vid s-a evacuat aerul pînă la o presiune remanentă aproximativ 0,5—1 mm col. Hg apoi deschizînd robinetul (*D*) reactorul s-a umplut cu argon purificat din vasul tampon (*9*) care prealabil a fost umplut de argon purificat. Această operație s-a făcut de două ori pentru asigurarea unei atmosfere cît mai pure de argon. Lăsînd deschis robinetul (D) s-a început încălzirea cuptorului. La atingerea temperaturii necesare de lucru s-a început introducerea $TiCl_4$ lichid în reactor cu o viteză constantă de aproximativ 25 g/minut. După terminarea reacției și după răcirea vasului de reacție proba a fost scoasă din cuptor și după leșierea clorurilor și resturilor de sodiu s-a obținut titan sub formă de burete și praf.

În prima serie a încercărilor s-a urmărit desfășurarea reacției, separarea subproduselor de reacție și randamentul de reducere în funcție de temperatură. Temperatura s-a variat între 200—800°C ridicînd-o cu intervale de 100°C.

Valorile randamentelor de reducere în funcție de temperatură se dau în figura 6.

Scăderea randamentului de reducere de la 98—99% pînă la aproximativ 85% în intervalul de la 300—800°C se datorește probabil faptului că solubilitatea clorurilor inferioare de titan ($TiCl_2$ și $TiCl_3$) în clorură de sodiu crește, la ridicarea temperaturii. În cazul dacă menținem apoi o oră temperatura reactorului după terminarea alimentației cu $TiCl_4$ la aproximativ 800°C randamentul de reacție va fi de 98—99%. Acest fapt confirmă presupunerile noastre în legătură cu variația randamentului cu temperatura. Experiențele s-au efectuat pe șarje de 200 g de $TiCl_4$ pentru reducerea căruia s-a folosit un exces de 10% sodiu față de cantitatea stoechiometrică necesară.

În majoritatea experiențelor s-a observat o separare a clorurii de sodiu de buretele de titan sub formă de bulgări albi curați. Ar fi însă de

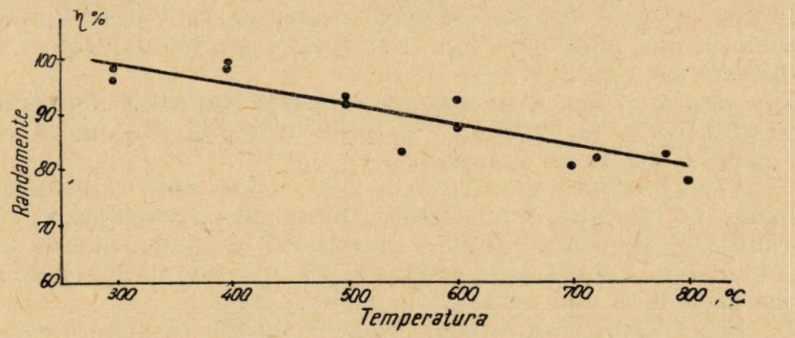


Fig. 6. — Randamentul de reducere a $TiCl_4$ cu sodiu în funcție de temperatură.

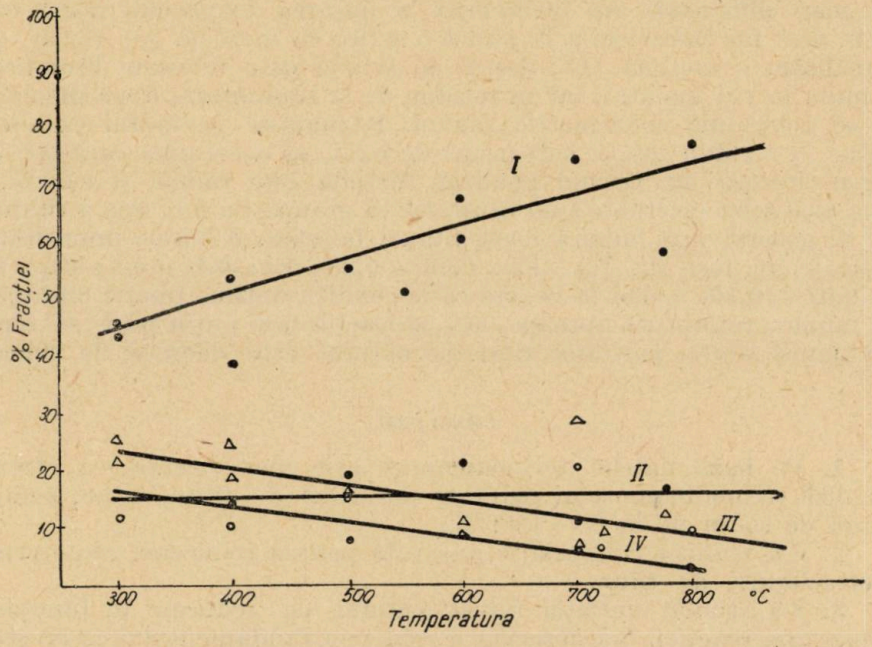


Fig. 7. — Repartizarea fracțiunilor de titan în funcție de temperatură.
I. Fracția mai mare de 2,5 mm
II. Fracția 2,50 — 0,95 mm
III. Fracția 0,95 — 0,18 mm
IV. Fracția mai mică de 0,18 mm.

precizat pe o scară mai mare care sînt condițiile optime de lucru pentru o separare cît mai eficace a NaCl de titan.

Leșierea clorurii de sodiu s-a făcut într-o soluție de 2 % HCl. Aplicarea soluțiilor oxidante ($FeCl_3$, $KMnO_4$ etc.) a accelerat hidroliza $TiCl_2$

și $TiCl_3$ formînd $Ti(OH)_4$ care se depune pe burete și se amestecă cu titanul prafos.

Pentru verificarea compoziției granulometrice a titanului obținut în condițiile descrise mai sus s-a făcut o analiză prin cernere a titanului cu granulația mai mică de 5 mm. Compoziția granulometrică a titanului este ilustrată de figura 7.

Din figura 7 linia I se observă creșterea cantității buretului compact de titan de la 45 pînă la 75 %. Șliful buretelui din figura 8 are un aspect metalic destul de compact.

Funcția II avînd o granulație de 2,50 — 0,95 mm, cantitatea căruia nu depinde de variația temperaturii, reprezintă aproximativ 75 % din toată cantitatea de titan obținută. Fracția III cu dimensiuni de particule de 0,95 — 0,18 mm scade de la 24 pînă la 5 %, iar funcția IV cu dimensiuni mai mici decît 0,18 mm scade de la 15 pînă la 2 %.

În baza acestor date se poate trage concluzia că prin ridicarea temperaturii crește compactitatea titanului obținut.

Ca impurități în titan au fost dozate Fe, Si, C, Cl_2 și oxigen. Cele mai mari dificultăți am întîmpinat la dozarea oxigenului deoarece la noi în țară nu fusese pusă la punct o astfel de metodă. Am reușit însă să realizăm o metodă [11] destul de simplă care folosește bromurarea titanului în vid înaintat, iar în reziduu de la bromurare, după dizolvarea lui, se determină colorimetric titanul. Bazîndu-se pe faptul că titanul rămîne în reziduu numai sub formă de oxid, se determină cantitatea de oxigen inclusă în titanul analizat. Metoda este rapidă și exactă. În urma analizelor efectuate s-au constatat că granulația mai fină a titanului este în general mai impură decît titanul buretos. Limitele impurităților detectate au fost (în %): Fe : 0,09 — 0,25 ; Si : 0,1 — 0,3 ; Cl_2 : 0,1 ; O_2 : 0,07 — 0,10. Avînd în vedere că în condiții optime fracția cu impurități minime reprezintă aproape 90 % și fracția mai puțin pură se separă prin simplă sitare, puritatea titanului obținut este deosebit de ridicată.

CONCLUZII

1. Pe baza datelor termodinamice cele mai recente s-a efectuat o analiză termodinamică în sistemul clorurilor de titan, titan, sodiu și clorură de sodiu de la 0 — 1250°K.

2. S-a realizat o instalație adecvată pentru reducerea sodiotermică a tetraclorurii de titan.

3. S-a studiat variația randamentului de reducere în funcție de temperatura reacției. S-a observat o scădere a randamentului cu creșterea temperaturii de la 99 % la 300°C pînă la 85 % la 800°C.

4. S-a studiat compoziția granulometrică a titanului în funcție de temperatura reducerii. La 800°C partea buretoasă (compactă) împreună cu fracțiunea granulimetrică + 1 mm reprezintă 90 % din toată cantitatea de titan obținută. Puritatea acestui titan este ridicată.

5. S-a pus la punct o metodă rapidă de dozare a oxigenului din titan.

Primită la redacție la data de 6 februarie 1961

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНА ПУТЕМ НАТРИТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

РЕЗЮМЕ

Излагается термодинамический анализ возможных химических реакций в системе $TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiCl_2$, Ti, Na и NaCl. Изучено опытным путем влияние температуры восстановления $TiCl_4$ на выход и на гранулометрический состав титана. Оптимальный выход равняется 98%.

Установлено, что при повышении температуры плотность титана возрастает: полученный продукт был частично губкообразным и частично пылевидным.

Разработан способ определения кислорода в титане, который основывается на бромировании титана и спектрофотометрическом определении титана в осадке. При помощи этого метода содержание кислорода в губчатом титане равно 0,08%.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. *a* — относительный объемный вес; *b* — механическая прочность титана сравнительно с железом и алюминием; *c* — диаметры титанового, железного и алюминиевого стержня с одинаковой механической прочностью.

Рис. 2. — Изменение свободной энергии в зависимости от температуры для реакции восстановления $TiCl_4$.

Рис. 3. — Логарифм констант равновесия в зависимости от температуры.

I. $TiCl_4 + 4Na = Ti + 4NaCl$
II. $TiCl_4 + Na = TiCl_3 + NaCl$
III. $TiCl_4 + 2Na = TiCl_2 + 2NaCl$
IV. $TiCl_2 + 2Na = Ti + 2NaCl$
V. $TiCl_4 + 1/3\ Ti = 4/3\ TiCl_3$
VI. $TiCl_4 + Ti = 2TiCl_2$
VII. $TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$.

Рис. 4. — Схема установки для восстановления $TiCl_4$ натрием.

Рис. 5. — Сечение реактора для восстановления $TiCl_4$.

Рис. 6. — Выход титана в зависимости от температуры при натритермическом восстановлении $TiCl_4$.

Рис. 7. — Распределение титана по фракциям в зависимости от температуры.

I. Фракция более 2,5 мм.
II. Фракция 2,50—0,95 мм.
III. Фракция 0,95—0,18 мм.
IV. Фракция менее 0,18 мм.

Рис. 8. — Микрография образца губчатого титана (× 20).

OBTENTION DU TITANE PAR LA RÉDUCTION DU TÉTRACHLORURE DE TITANE PAR LE SODIUM

RÉSUMÉ

L'auteur présente une étude thermodynamique des réactions chimiques possibles dans le système $TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiCl_2$, Ti, Na et NaCl. Il a étudié expérimentalement l'influence de la température sur le rendement

de la réduction du $TiCl_4$ et sur la composition granulométrique du titane obtenu. Le rendement optimum était de 98 %.

Il a constaté que l'accroissement de la température augmentait la compacité du titane, le produit obtenu étant en partie spongieux, en partie pulvérulent.

Il a mis au point une méthode de dosage de l'oxygène recélé par le titane, fondée sur la bromuration du titane et la détermination photocolorimétrique du titane dans le résidu. Il a trouvé ainsi que l'éponge de titane contenait 0,08 % d'oxygène.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — *a* — poids relatifs des volumes ; *b* — résistance mécanique du titane comparée à celle du fer et de l'aluminium ; *c* — diamètres des barres de titane, fer et aluminium ayant la même résistance mécanique.

Fig. 2. — Variation de l'énergie libre, en fonction de la température, des réactions de réduction du $TiCl_4$.

Fig. 3. — Logarithme des constantes d'équilibre en fonction de la température :

I. $TiCl_4 + 4\,Na = Ti + 4\,NaCl$,
II. $TiCl_4 + Na = TiCl_3 + Na\,Cl$.
III. $TiCl_4 + 2\,Na = TiCl_2 + 2NaCl$,
IV. $TiCl_2 + 2\,Na = Ti + 2\,NaCl$,
V. $TiCl_4 + 1/3\,Ti = 4/3\,TiCl_3$,
VI. $TiCl_4 + Ti = 2\,TiCl_2$,
VII. $TiCl_4 + 2\,Mg = Ti + 2\,MgCl_2$.

Fig. 4. — Schéma de l'installation de réduction du $TiCl_4$ par le sodium.

Fig. 5. — Coupe de l'appareil de réduction du $TiCl_4$.

Fig. 6. — Rendement, en fonction de la température, de la réduction du $TiCl_4$ par le sodium.

Fig. 7. — Répartition des fractions de titane en fonction de la température :

I. Fraction dépassant 2,5 mm,
II. Fraction 2,50 — 0,95 mm,
III. Fraction 0,95 — 0,18 mm,
IV. Fraction inférieure à 0,18 mm.

Fig. 8. — Micrographie d'un échantillon d'éponge de titane (× 20).

BIBLIOGRAFIE

1. Г. А. Меерсон, А. Н. Заликман, *Металлургия редких металлов*. Металлургиздат, Москва, 1955.
2. О. А. Сонгина, *Редкие металлы*. Металлургиздат, Москва, 1955.
3. М. А. Филанд, Е. И. Семенова, *Свойства редких элементов*. Справочник, 1953.
4. К. Кролл, *Проблемы современной металлургии*. 1956, 64.
5. A. Manou, Génie Civil, *3*, 72 (1957).
6. I. Niederkorn. Revista de chimie, *5*, 249 (1960).
7. В. В. Сергеев, *Цветные металлы*, *11*, 63 (1956).
8. A. Munster, W. Ruppert. Zeitschrift für Electrochemie, **57**, *7*, 9 558 (1953).
9. Б. В. Брицке и др., *Термодинамические константы неорганических веществ*. Москва-Ленинград, 1949.
10. В. А. Субин, В. А. Пазухин, *Сборник научных трудов*, Цветметзолото, *27*, 105 (1958).
11. T. Millner, A. Hegedüs, M. Dovorsky, Kohászati Lapok, *12*, 554 (1955).

ANALOGIILE ŞI DEOSEBIRILE CIMENTURILOR DE CALCIU, STRONŢIU ŞI BARIU

DE

AL. BRANISKI

1. INTRODUCERE

Am arătat încă din 1948 că cimenturi se pot realiza numai cu trei dintre elementele chimice ale sistemului periodic şi anume numai cu elementele calciu, stronţiu şi bariu [1]. Acelaşi lucru l-a arătat şi J u r a v l e v [2] în 1951, stabilind totodată 4 principii ce stau la baza proprietăţilor liante. După J u r a v l e v au proprietăţi liante *certe* numai silicaţii, aluminaţii şi feriţii bazici ai acestor 3 metale alcalino-pămîntoase, iar proprietăţi liante *posibile* : cromaţii, manganaţii, germanaţii şi stanaţii altor 4 metale din grupa a II-a a sistemului periodic şi anume : Be, Mg, Zn şi Cd.

Pînă în prezent această ultimă afirmaţie nu a fost încă confirmată de practică, astfel că nu au putut fi realizaţi şi cercetaţi mai de aproape alţi lianţi hidraulici în afara cimenturilor de Ca, Sr şi Ba.

În 1957 am dovedit că elementele chimice Ca, Sr şi Ba pot servi nu numai la obţinerea cimenturilor silicatice, analoge cimentului portland, ci şi a întregii game de cimenturi speciale cunoscute, ca cimenturile aluminoase, cimenturile metalurgice şi altele [3].

Privitor la procesele tehnologice de fabricare ale cimenturilor de Ca, Sr şi Ba există o analogie aproape completă ; ceea ce diferă este numai temperatura de sinterizare a clincherelor de ciment şi temperaturile de formare a diferiţilor constituenţi minerologici ai cimenturilor. Astfel temperaturile de sinterizare ale cimenturilor aluminoase de stronţiu şi bariu albe (refractare) sînt mult mai înalte decît cele ale cimenturilor aluminoase de calciu corespunzătoare, deoarece refractaritatea aluminaţilor de stronţiu şi bariu este cu mult mai ridicată decît acea a aluminaţilor de calciu.

Posibilitatea de existenţă nu este aceeaşi pentru toate tipurile de cimenturi de Ca, Sr şi Ba. Există atît cimenturi de Ca, cît şi cimenturi

de Sr și Ba sub formă de : cimenturi *silicatice* (normale, ferice, albe etc.), cimenturi *aluminoase* (ferice și refractare, topite și clincherizate), cimenturi *metalurgice*, (de furnal și portland-metalurgice), cimenturi de *zgură* și cimenturi *puzzolanice* pe bază de clincher de ciment, nu însă și sub formă de cimenturi *sulfatmetalurgice* (cimenturi obținute din amestecuri de zguri aluminoase cu sulfați alcalino-pămîntoși ca activanți) și cimenturi de zgură pe bază de oxizi alcalino-pămîntoși. Nu există cimenturi sulfatmetalurgice de stronțiu și bariu, deoarece atît sulfatul de stronțiu, cît și mai ales sulfatul de bariu, în contrast cu sulfatul de calciu, sînt lipsiți de proprietăți hidraulice sau proprietăți activante, din cauza solubilității lor extrem de reduse. De asemenea, nu există cimenturi de zgură de stronțiu și bariu pe bază de oxizi alcalino-pămîntoși, deoarece față de oxidul de calciu, atît oxidul de stronțiu, cît și mai ales oxidul de bariu, sînt excesiv de solubili.

Rezultă deci că la toate cimenturile cunoscute, în afara cimenturilor sulfatmetalurgice și a cimenturilor de zgură pe bază de oxizi alcalino-pămîntoși, oxidul de calciu poate fi înlocuit total sau în parte prin oxid de stronțiu sau oxid de bariu.

2. MATERII PRIME

a. MATERII PRIME BAZICE

Acestea sînt următorii carbonați și sulfați : calcarul $CaCO_3$, stronțianitul $SrCO_3$, witherita $BaCO_3$ și anhidritul $CaSO_4$, gipsul $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, coclestina $SrSO_4$ și baritina $BaSO_4$.

Temperatura de disociere a acestor materii prime bazice crește de la calciu la bariu. Astfel de exemplu calcarul se decarbonatează la 910°C, stronțianitul la 1100°C, iar witherita la 1300°C. Sulfatul de bariu pur se disociază abia la 1600°C.

Ar părea să rezulte deci la arderea clincherelor de ciment de stronțiu și bariu o serie de dificultăți față de arderea clincherelor de ciment de calciu. Aceste greutăți de ardere sînt însă parțial înlăturate de reactivitatea foarte mare a compușilor de bariu și stronțiu.

Caracteristicile tehnologice ale cimenturilor sînt în primul rînd funcție de gradul de solubilitate al hidroxizilor, carbonaților și sulfaților respectivi.

Solubilitatea în procente la 18°C

Metale alcalino-pămîntoase	Hidroxidul	Carbonatul	Sulfatul
de Ca	0,1293	0,0014	0,2016
,, Sr	0,6905	0,0012	0,0133
,, Ba	3,3598	0,0016	0,0002

În timp ce solubilitatea carbonaților de mai sus rămîne aproape neschimbată, solubilitatea hidroxizilor crește cu mult, iar solubilitatea

sulfaţilor scade cu foarte mult de la calciu la bariu. În mod practic sulfatul de bariu este considerat ca insolubil.

Viteza de hidratare a cimenturilor depinde de gradul de solubilitate al hidroxizilor respectivi.

Astfel se explică faptul că cimenturile de bariu au cea mai mare viteză de hidratare, cimenturile de stronţiu o viteză de hidratare mijlocie, iar cimenturile de calciu (cimenturile portland) viteza de hidratare cea mai mică.

b. MATERII PRIME COMPLIMENTARE

Acestea sînt argilele, marnele, bauxitele şi minereurile de fier. La fabricarea cimenturilor de stronţiu şi bariu, argilele obişnuite calcaroase se înlocuiesc prin argilele refractare sărace în oxid de calciu.

Bauxitele fiind mai totdeauna foarte sărace în oxid de calciu, ele pot fi folosite fără o preparare specială de purificare la fabricarea cimenturilor silicatice sau aluminoase de stronţiu şi bariu.

Pentru fabricarea acestor cimenturi nu pot fi însă utilizate decît numai minereuri de fier şi în special cenuşă de pirită, cît mai sărace în oxid de calciu.

3. CONSTITUENŢII CIMENTURILOR ŞI ZGURILOR METALURGICE DE Ca, Sr ŞI Ba

Aceştia sînt : silicaţi, aluminaţi, feriţi şi aluminatferiţi de calciu, stronţiu şi bariu.

Distingem zguri metalurgice de Ca, Sr şi Ba *bazice*, *neutre* şi *acide*.

Din punctul de vedere al constituţiei diferitelor zguri, există o analogie aproape completă. Numai în ce priveşte proprietăţile hidraulice latente ale acestora, se constată unele diferenţe fundamentale şi anume :

Zgurile metalurgice bazice de bariu (constituite din ortosilicat de bariu) au faţă de zgurile metalurgice bazice obişnuite de calciu şi cele de stronţiu corespunzătoare, proprietatea de a face priză şi a se întări cu apa fără activatori.

În timp ce zgurile de calciu şi stronţiu pe bază de ortosilicaţi sînt zguri propriu-zise, care fără activatori nu dispun de proprietăţi liante, adică singure nu se întăresc cu apa, zgurile de bariu pe bază de ortosilicat de bariu prezintă, fără adaosuri activante, proprietăţi liante importante, sînt deci adevăraţi lianţi hidraulici, care cu apa fac priză şi se întăresc la fel ca şi cimentul portland.

Rezistenţele mecanice ale *cimenturilor* silicatice de bariu pe bază de silicat dibaric, care prin analogie mai pot fi considerate şi ca zguri, sînt foarte mari, după păstrare timp de 21—28 zile la aer, iar apoi alte 5 luni sub apă.

Zgurile metalurgice bazice de stronţiu, pe bază de silicat distronţic, au şi ele într-o măsură extrem de redusă proprietăţi liante (aproape imperceptibile după scurtă durată) spre deosebire de zgurile metalurgice bazice

obișnuite de calciu, care fără adaosuri activante nu au proprietăți liante, ci numai proprietăți hidraulice *latente*.

Dacă între zgurile metalurgice bazice de calciu și cele de stronțiu și bariu există diferențele fundamentale mai sus arătate, între zgurile *acide* și *neutre* metalurgice de bariu și cele de stronțiu și calciu există o analogie perfectă. Toate sînt, fără excepție, zguri și nu lianți hidraulici.

După această privire de ansamblu asupra proprietăților zgurilor metalurgice, să trecem foarte pe scurt în revistă diferiții constituenți ai zgurilor metalurgice și ai cimenturilor de calciu, stronțiu și bariu.

Silicații de Ca, Sr și Ba

Dintre cei patru silicați de calciu cunoscuți: silicatul monocalcic $CaO \cdot SiO_2$, disilicatul tricalcic $3CaO \cdot 2SiO_2$, silicatul dicalcic $2CaO \cdot SiO_2$ și silicatul tricalcic $3CaO \cdot SiO_2$, numai cei *bazici* și anume silicatul dicalcic și silicatul tricalcic au proprietăți liante.

Dintre cei trei silicați de stronțiu cunoscuți: silicatul monostronțic $SrO \cdot SiO_2$, silicatul distronțic $2SrO \cdot SiO_2$ și silicatul tristronțic $3SrO \cdot SiO_2$, numai silicatul tristronțic și silicatul distronțic dispun de proprietăți liante.

Spre deosebire de silicații de calciu corespunzători, numai silicatul tristronțic apare sub mai multe modificații polimorfe, silicatul distronțic însă nu.

În 1957 se atrage atenția asupra analogiei existente dintre silicatul tristronțic și silicatul dicalcic [4]. Acești silicați apar sub mai multe modificații polimorfe, dintre care cel puțin una prezintă proprietăți liante. Ei se transformă în pulbere, în urma trecerii unei modificații în cealaltă, din cauza importantelor schimbări de volum survenite brusc.

Silicatul tristronțic este descoperit în 1952 de către Nurse [5] și cercetat în continuare de către Massazza [6].

Condițiile de formare ale celor trei silicați de stronțiu cunoscuți au fost cercetate mai de aproape de către Keler și colaboratorii săi [7].

Dintre cei cinci silicați de bariu cunoscuți: disilicatul monobaric $BaO \cdot 2SiO_2$, trisilicatul dibaric $2BaO \cdot 3SiO2$, silicatul monobaric $BaO. SiO_2$, silicatul dibaric $2BaO \cdot SiO_2$ și silicatul tribaric $3\ BaO \cdot SiO_2$, numai doi au proprietăți liante și anume silicatul tribaric și silicatul dibaric.

Condițiile de formare ale silicaților de bariu prin reacții chimice în stare solidă sînt studiate de Keler și colaboratori [8], de asemenea proprietățile optice și Debyegrama silicatului tribaric [9].

Grube și Truckseſs [10] pretind că ar exista și un al șaselea silicat de bariu: silicatul tetrabaric $4BaO \cdot SiO_2$, pe care autorul acestei lucrări nu l-a putut însă identifica în cimenturile silicatice de bariu și de care nu se poate deci spune dacă are sau nu proprietăți liante.

Dintre silicații alcalino-pămîntoși descriși aici, toți silicații di- și tribazici au proprietăți hidraulice.

Silicații tribazici în totalitatea lor, se prezintă, ca și silicatul tristronțic [4], sub mai multe modificații polimorfe [11].

Dintre orto-şi metasilicaţi, numai orto- şi metasilicatul de calciu se prezintă sub mai multe modificaţii polimorfe, spre deosebire de orto- şi metasilicaţii de stronţiu şi bariu.

Există şi silicaţi dubli de calciu şi stronţiu, calciu şi bariu, respectiv stronţiu şi bariu, cît şi silicaţi tripli de calciu, stronţiu şi bariu [1], [12].

Dintre aceştia sînt însă stabili, la temperatura camerei şi condiţii normale, numai cîţiva silicaţi dubli de Ca şi Ba (elemente cu relativ mari diferenţe între razele lor ionice). Silicaţii dubli de Ca şi Sr, respectiv de Sr şi Ba, sînt instabili la temperatura obişnuită şi condiţii normale, din cauza diferenţei relativ mici dintre razele lor ionice. Ei formează însă soluţii solide între respectivii silicaţi simpli alcalino-pămîntoşi. Silicaţii dubli de Ca şi Ba prezintă şi ei proprietăţi liante numai sub formă de ortosilicaţi şi silicaţi tribazici. Ca metasilicaţi ei sînt lipsiţi de proprietăţi liante.

Astfel, de exemplu, nu are proprietăţi liante trisilicatul dicalcic şi monobaric, $2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2$, descoperit de H. Le Chatelier, a cărui existenţă a fost ulterior reconfirmată de Eskola [13]. Prezintă în schimb proprietăţi liante ortosilicatul $5BaO \cdot 3CaO \cdot 4SiO_2$, tetrasilicatul pentabaric şi tricalcic, descoperit în 1958 de către Grylicki şi Nadachowski [14], care se hidratează după ecuaţia:

$$5BaO \cdot 3CaO \cdot 4SiO_2 + 8H_2O = \underset{\text{insolubil}}{4(BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O)} + Ba(OH)_2 + 3Ca(OH)_2,$$

face priză şi se întăreşte la aer.

Aluminaţii de Ca, Sr şi Ba

Se cunosc cinci aluminaţi de calciu : aluminatul tricalcic $3CAO \cdot Al_2O_3$, aluminatul de calciu 12/7, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, aluminatul monocalcic $CaO \cdot Al_2O_3$, dialuminatul de calciu $CaO \cdot 2Al_2O_3$ şi hexaaluminatul de calciu $CaO \cdot 6Al_2O_3$ după Filonenko [15] sau aluminatul de calciu 3/16, $3CaO \cdot 16Al_2O_3$ după Lagerqvist [16].

După Massazza [17] există cinci aluminaţi de stronţiu : aluminatul tetrastronţic $4SrO \cdot Al_2O_3$, aluminatul tristronţic $3SrO \cdot Al_2O_3$, aluminatul monostronţic $SrO \cdot Al_2O_3$, dialuminatul de stronţiu $SrO \cdot 2Al_2O_3$ şi aluminatul de stronţiu 3/16, $3SrO \cdot 16Al_2O_3$.

Există după Toropow [18] şi colaboratorii săi [19] trei aluminaţi de bariu : aluminatul tribaric $3BaO \cdot Al_2O_3$, aluminatul monobaric $BaO \cdot Al_2O_3$ şi hexaaluminatul de bariu $BaO \cdot 6Al_2O_3$ (ultimul ar fi după Lagerqvist aluminatul de bariu 3/16, cu formula chimică $3BaO \cdot 16Al_2O_3$).

Dintre aluminaţii de Ca, Sr şi Ba cel mai uşor se prepară, prin reacţii în stare solidă, din carbonaţii sau sulfaţii respectivi, aluminaţii de Ca şi cel mai greu aluminaţii de bariu. În această lucrare vom înţelege totdeauna prin oxizi alcalino-pămîntoşi numai CaO, SrO şi BaO, nu şi MgO.

Contrar silicaţilor, nu aluminaţii cei mai bazici prezintă proprietăţile hidraulice (rezistenţele mecanice) cele mai bune şi nici aluminaţii cei mai aluminoşi, ci aluminaţii cu bazicitate mijlocie, de tipul aluminaţilor monoalcalino-pămîntoşi, respectiv a dialuminaţilor alcalino-pămîntoşi : aluminatul monocalcic, respectiv dialuminatul de calciu, aluminatul mono-

stronțic, respectiv dialuminatul de stronțiu și aluminatul monobaric. Dintre aceștia aluminații monoalcalino-pământoși au proprietățile liante cele mai bune.

În timp ce însă aluminații de calciu și stronțiu rezistă bine depozitării sub apă, aluminații de bariu (în special B_3A și BA) nu rezistă, deoarece sînt foarte solubili în apă. Din acest motiv cimenturile aluminoase de bariu nu sînt lianți hidraulici, la fel cu cimenturile aluminoase de calciu și stronțiu, ci numai lianți aerieni.

Feriții de Ca, Sr și Ba

Există trei feriți de calciu : biferitul de calciu $CaO \cdot 2Fe_2O_3$, feritul monocalcic $CaO \cdot Fe_2O_3$ și feritul dicalcic $2CaO \cdot Fe_2O_3$.

Contrar feriților de calciu, se cunosc următorii trei feriți de stronțiu, respectiv de bariu : hexaferitul de stronțiu $SrO \cdot 6Fe_2O_3$, respectiv de bariu $BaO \cdot 6Fe_2O_3$, feritul monostronțic $SrO \cdot Fe_2O_3$, respectiv monobaric $BaO \cdot Fe_2O_3$ și feritul distronțic $2SrO \cdot Fe_2O_3$, respectiv dibaric $2BaO \cdot Fe_2O_3$.

Numai feriții de Ca, Sr și Ba dibazici au proprietăți liante. Ei fac priză foarte încet, de obicei după mai mult de 12 ore și ating după 28 zile rezistențe la compresiune foarte mari, de peste 350 kg/cm^2.

Aluminatferiții de Ca, Sr și Ba

Analog cu aluminatferitul tetracalcic $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (denumit brownmillerit, cu temperatura optimă de ardere 1360°C), se obține prin arderea amestecurilor corespunzătoare de carbonat alcalino-pământos cu alumină și oxid de fier, la temperaturi optime de ardere ceva mai scăzute (1325 resp. 1350°C) aluminatferitul tetrastronțic $4SrO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ și aluminatferitul tetrabaric $4BaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Ambii au, la fel cu aluminatferitul tetracalcic, proprietăți liante importante.

În formulele chimice ce urmează E reprezintă oxid alcalino-pământos (CaO, SrO sau BaO). Aluminatferiții tetraalcalino-pământoși E_4AF trebuie concepuți ca fiind feriți dialcalino-pământoși : $\overset{E}{\underset{E}{>}}F$, cărora li s-a substituit un oxid alcalino-pământos E prin aluminatul trialcalino-pământos E_3A corespunzător : $\overset{E_3A}{\underset{E}{>}}E$.

Astfel aluminatferitul tetracalcic C_4AF, de exemplu, trebuie conceput ca fiind un ferit dicalcic $\overset{CaO}{\underset{CaO}{>}}Fe_2O_3$, căruia i s-a înlocuit un CaO prin $3CaO \cdot Al_2O_3$, el devenind

$$\overset{3CaO \cdot Al_2O_3}{\underset{CaO}{>}}Fe_2O_3 .$$

Analog și aluminatferitul tetrastronțic Sr_4AF, respectiv aluminatferitul tetrabaric B_4AF, poate fi formulat astfel:

$$\overset{3SrO \cdot Al_2O_3}{\underset{SrO}{>}}Fe_2O_3 \quad \text{și} \quad \overset{3BaO \cdot Al_2O_3}{\underset{BaO}{>}}Fe_2O_3 .$$

Această formulare explică deosebit de bine transformarea aluminatferiților de Ca, Sr și Ba în timpul hidratării lor:

$$(H=H_2O)\quad \overset{E_3A}{\underset{E}{>}}F + 7H_2O = E_3AH_6 + EFH$$

$$3CaO\cdot Al_2O_3 \overset{}{\underset{CaO}{>}} Fe_2O_3 + 7H_2O = 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O + CaO\cdot Fe_2O_3\cdot H_2O,$$

$$3SrO\cdot Al_2O_3 \overset{}{\underset{SrO}{>}} Fe_2O_3 + 7H_2O = 3SrO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O + SrO\cdot Fe_2O_3\cdot H_2O \text{ și}$$

$$3BaO\cdot Al_2O_3 \overset{}{\underset{BaO}{>}} Fe_2O_3 + 7H_2O = 3BaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O + BaO\cdot Fe_2O_3\cdot H_2O.$$

Aceasta este analogia. Și acum deosebirea la comportarea în prezența apei:

Contrar celorlalți doi aluminatferiți tetraalcalino-pămîntoși, aluminatferitul tetrabaric este un neîntrecut agent de limpezire și dedurizare a apelor, mult superior aluminaților de bariu sau altor astfel de agenți, cunoscuți pînă în prezent.

Constituția mineralogică a clincherelor cimenturilor silicatice de Ca, Sr și Ba

Principalii constituenți mineralogici ai clincherelor de ciment silicatic sînt: alitul, belitul, celitul și aluminatul trialcalino-pămîntos respectiv.

Cei trei silicați trialcalino-pămîntoși: silicatul tricalcic, silicatul tristronțic și silicatul tribaric, se prezintă fiecare sub mai multe modificații polimorfe, dintre care cel puțin una are proprietăți liante (hidraulice).

Există trei feluri de alit: un alit calcic, un alit stronțic și un alit baric.

Toți trei aliții sînt modificații polimorfe, cu proprietăți hidraulice (liante), ale silicaților trialcalino-pămîntoși *stabilizați* cu ajutorul aluminei și magneziei, respectiv a oxidului de fier.

Alitul calcic este deci modificația polimorfă, cu proprietăți liante, a silicatului tricalcic *stabilizat* cu ajutorul aluminei, magneziei sau a oxidului de fier.

Alitul stronțic, respectiv *alitul baric* sînt, de asemenea, modificațiile polimorfe cu proprietăți liante, de data aceasta a silicatului tristronțic respectiv a silicatului tribaric, stabilizați cu ajutorul Al_2O_3, MgO sau Fe_2O_3.

Am arătat în 1957 că dintre silicații tristronțici numai silicatul tristronțic *stabilizat* are bune proprietăți hidraulice (liante) [4].

Toți aliții, atît cel calcic, cît și cel stronțic și baric, apar în clincherul de ciment silicatic sub formă de cristale bine dezvoltate.

Dintre cei trei silicați dialcalino-pămîntoși: silicatul dicalcic, silicatul distronțic și silicatul dibaric, numai unul singur: silicatul dicalcic există sub mai multe modificații polimorfe. Numai o singură modificație polimorfă a silicatului dicalcic, modificația β, are însă proprietăți liante. Atît silicatul distronțic, cît și silicatul dibaric au, de asemenea, proprietăți liante.

Există trei feluri de belit, iar toți trei sînt silicați dialcalino-pămîntoși cu proprietăți liante, stabilizați (dacă este cazul) sau impurificați (mineralizați) cu oxid de fier, alcalii sau alumină.

Belitul calcic este deci silicatul dicalcic β *stabilizat* cu oxid de fier, alcalii sau alumină.

Belitul stronțic este la rîndul său silicatul distronțic, iar *belitul baric* silicatul dibaric, ambii mineralizați (impurificați) cu puțin Fe_2O_3, K_2O + + Na_2O sau Al_2O_3.

Trei dintre aluminatferiții tetraalcalino-pămîntoși și anume : aluminatferitul tetracalcic C_4AF, aluminatferitul tetrastronțic Sr_4AF și aluminatferitul tetrabaric B_4AF, au bune proprietăți hidraulice (liante).

Există trei feluri de celit : un celit calcic, un celit stronțic și un celit baric. Toți trei celiții sînt aluminatferiți tetraalcalino-pămîntoși mineralizați cu puțin MgO.

Celitul calcic este deci aluminatferit tetracalcic, *celitul stronțic* aluminatferit tetrastronțic, iar *celitul baric* aluminatferit tetrabaric, toți trei mineralizați cu puțin MgO.

Constituția mineralogică a clincherelor cimenturilor aluminoase de Ca, Sr și Ba

Principalii consituenți mineralogici ai clincherelor de ciment aluminos sînt : aluminatul monoalcalino-pămîntos și dialuminatul alcalino-pămîntos.

Toți acești constituenți mineralogici au proprietăți liante foarte pronunțate.

După cum am arătat anterior, dialuminatul de bariu, $BaO \cdot 2Al_2O_3$, nu există. Există însă dialuminatul de calciu și dialuminatul de stronțiu.

Aluminații monoalcalino-pămîntoși și dialuminații alcalino-pămîntoși de Ca, Sr și Ba au puncte de fuziune ridicate (fac deci posibilă realizarea de cimenturi refractare aluminoase) și nu se prezintă sub mai multe modificații polimorfe.

Constituentul mineralogic *secundar* al clincherelor de ciment aluminos este silicatul dialcalino-pămîntos.

Cimenturile aluminoase de calciu, spre deosebire de cele de stronțiu și bariu, mai au în plus ca constituenți mineralogici secundari : gehlenitul C_2AS și aluminatul de calciu 12/7, $C_{12}A_7$, pentru care cimenturile aluminoase de stronțiu și bariu nu au constituenți mineralogici corespunzători.

4. DELIMITAREA ZONELOR CIMENTURILOR SILICATICE, CIMENTURILOR ALUMINOASE ȘI ZGURILOR METALURGICE BAZICE DE Ca, Sr ȘI Ba ÎN DIAGRAMELE SISTEMELOR TERNARE OXID ALCALINO-PĂMÎNTOS-ALUMINĂ-SILICE ȘI COMPARAȚIA DIAGRAMELOR ACESTOR SISTEME TERNARE

Figura 1 indică zona de amplasare a cimenturilor portland, a zgurilor metalurgice bazice de calciu și a cimenturilor aluminoase de calciu în sistemul ternar calce-alumină-silice după Rankin și Wright-Braniski. Diagrama de mai sus a fost publicată pentru prima oară

în 1915 de către Rankin şi Wright [20]. Ea a fost ulterior modificată de mai mulţi autori.

Figura 2 arată zona de amplasare a cimenturilor silicatice de stronţiu, a zgurilor metalurgice bazice de stronţiu şi a cimenturilor aluminoase de stronţiu în sistemul ternar oxid de stronţiu-alumină-silice după Braniski.

Figura 3 indică zona de amplasare a cimenturilor silicatice de bariu, a zgurilor metalurgice bazice de bariu şi a cimenturilor aluminoase de

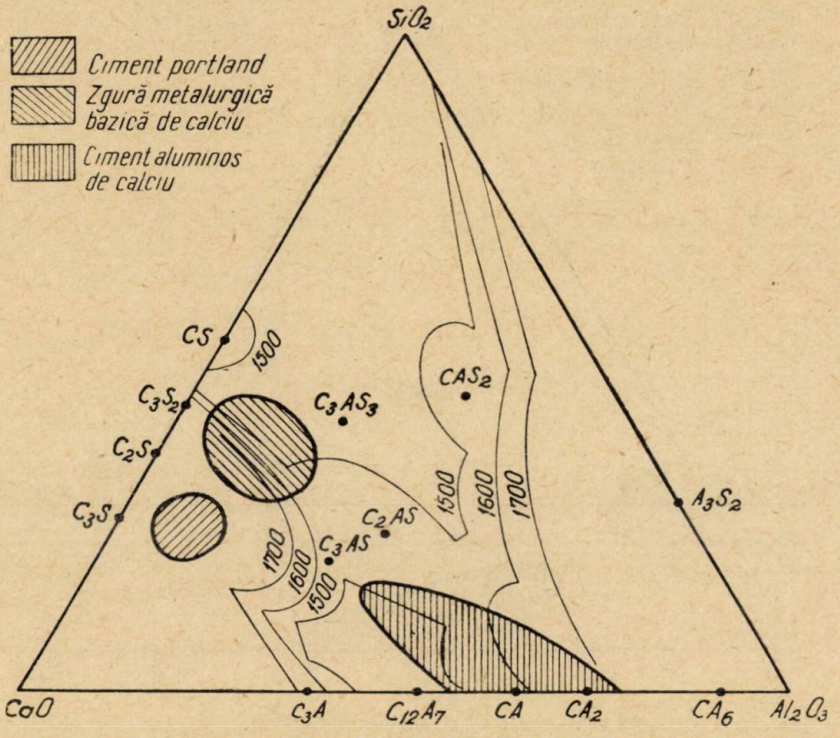


Fig. 1. — Sistemul ternar calce-alumină-silice, după Rankin şi Wright-Braniski.

bariu în sistemul ternar oxid de bariu-alumină-silice după Toropov, Galahov şi Bondar-Braniski.

Diagrama de mai sus a fost publicată în 1954 de către Toropov, Galahov şi Bondar [21]. Comparînd amplasamentele zonelor cimenturilor silicatice şi aluminoase, cît şi a zonelor zgurilor metalurgice bazice în diagramele sistemelor ternare : $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (fig. 1), $SrO - Al_2O_3 - SiO_2$ (fig. 2) şi $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (fig. 3), constatăm următoarele :

1. Aceste trei zone sînt plasate cu atît mai în spre colţul din stînga al triunghiului diagramei respective cu cît oxidul alcalino-pămîntos (CaO, SrO şi BaO) are o greutate moleculară mai mare.

De aici rezultă că atît pentru cimenturile silicatice şi aluminoase cît şi pentru zgurile metalurgice bazice echivalente din punct de vedere al constituţiei mineralogice, conţinutul procentual de oxid alcalino-pămîntos este foarte mare la produsele de bariu, ceva mai mic la produsele de stronţiu şi cel mai mic la produsele de calciu. Cu alte cuvinte produsele corespunzătoare conţin mai multe procente de BaO decît de SrO sau CaO. Conţinuturile lor procentuale de oxizi alcalino-pămîntoşi pot fi

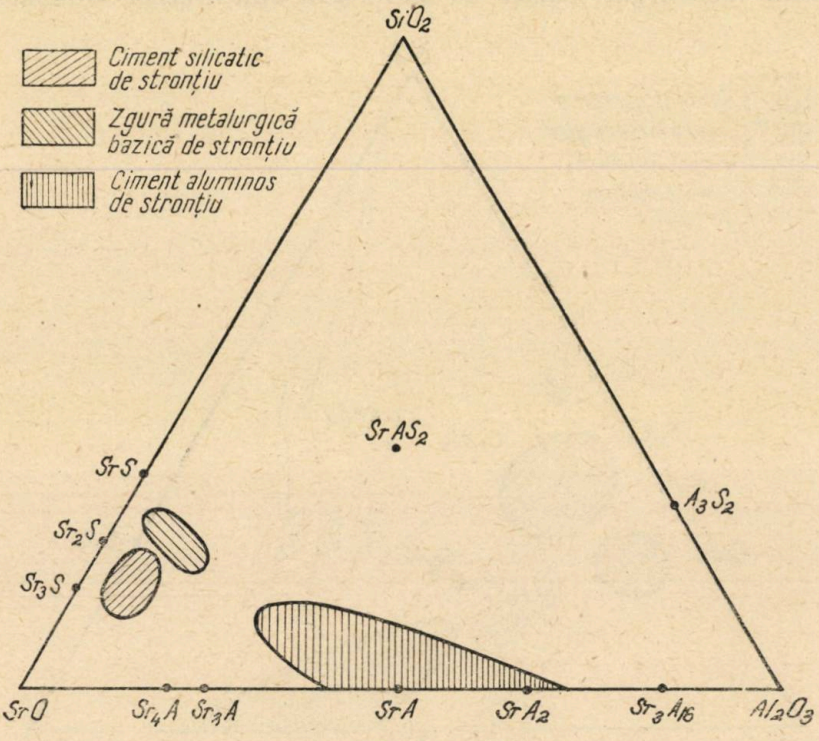


Fig. 2. — Sistemul ternar oxid de stronţiu-alumină-silice, după B r a n i s k i.

deci calculate, ele depinzînd de raportul greutăţilor moleculare dintre CaO, SrO şi BaO.

2. Zona zgurilor metalurgice bazice de calciu (fig. 1) este mai mare decît zona cimenturilor portland (silicatice de calciu) şi spaţiul intermediar dintre aceste zone este relativ mare, în timp ce zona zgurilor metalurgice bazice de stronţiu (fig. 2) este aproape egală cu zona cimenturilor silicatice de stronţiu şi spaţiu intermediar dintre aceste zone mult mai mic, iar zona zgurilor metalurgice bazice de bariu (fig. 3) este mai mică decît zona cimenturilor silicatice de bariu. Un spaţiu intermediar între aceste zone nu mai există.

Dispariţia spaţiului intermediar dintre aceste zone are explicaţia în faptul că produsele pe bază de silicat dibaric sînt cimenturi, care au

deci proprietăți liante *proprii*, în timp ce produsele pe bază de silicat dicalcic, respectiv distronțic, nu sînt cimenturi, ci zguri, care au numai proprități liante *latente* în loc de proprietăți liante proprii.

3. Zonele cimenturilor aluminoase de calciu (fig. 1), stronțiu (fig. 2) și bariu (fig. 3) se plasează în jurul aluminaților monoalcalino-pămîntoși (CA, SrA și BA), ele înglobînd și dialuminații alacalino-pămîntoși respectivi, dacă aceștia există (CA_2 și SrA_2).

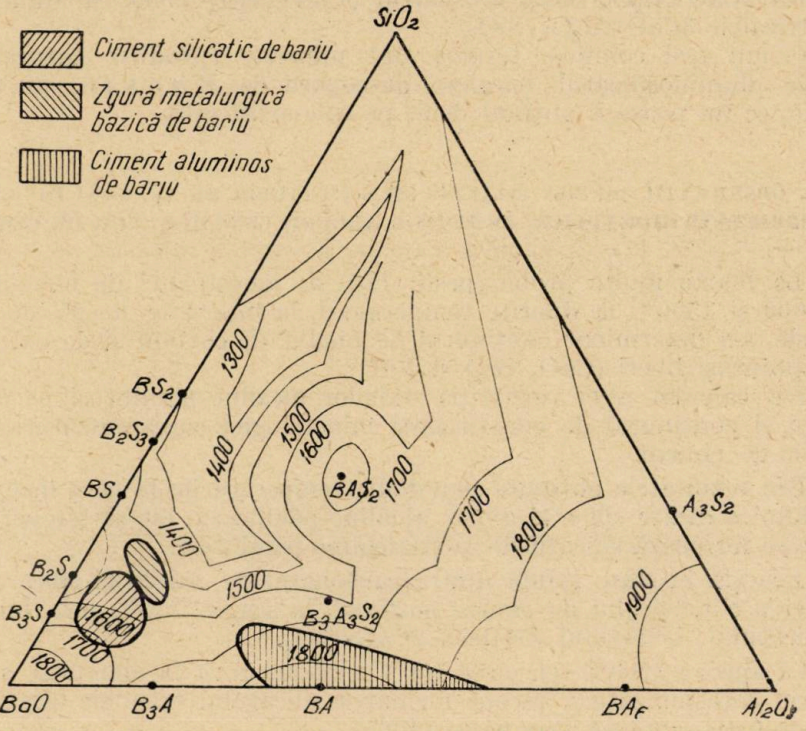


Fig. 3. — Sistemul ternar oxid de bariu-alumină-silice, după Toropov, Galahov și Bondar-Braniski.

Comparînd diagramele acestor trei sisteme ternare între ele mai constatăm :

a) Izotermele care trec prin zona cimenturilor aluminoase de bariu (fig. 3) și zona cimenturilor aluminoase de calciu (fig. 1) arată că cimenturile aluminoase de bariu sînt cu aprox. 200°C mai refractare decît cimenturile aluminoase de calciu corespunzătoare.

b) Toate trei diagramele ale sistemelor ternare oxid alcalino-pămîntos-alumină-silice arată existența corespunzătorilor compuși : alumino-disilicați monoalcalino-pămîntoși EAS_2, adică prezența feldspaților alcalino-pămîntoși respectivi. Aceștia sînt : anortitul sau feldspatul calcic $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (fig. 1), feldspatul stronțic $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (fig. 2) și celsianul sau feldspatul baric $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (fig. 3).

c) Diagramele sistemelor ternare oxid alcalino-pămîntos-alumină-silice nu indică prezența aceluiași număr de compuși ternari. Astfel sistemul ternar $SrO - Al_2O_3 - SiO_2$ (fig. 2) are *un singur* compus ternar : feldspatul stronțic $SrAS_2$, sistemul ternar $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (fig. 3) are doi compuși ternari : celsianul sau feldspatul baric BAS_2 și trialuminat-disilicatul tribaric $3BaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, iar sistemul ternar $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (fig. 1) are *patru* compuși ternari : anortitul sau feldspatul calcic $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, gehlnitul $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, grosularul $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ și aluminosilicatul tricalcic $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

Primii trei compuși ternari sînt minerale (produse naturale), în timp ce aluminosilicatul tricalcic, descoperit de Rankin, un produs sintetic, ce nu poate fi obținut decît pe cale artificială.

5. OBSERVAȚII ASUPRA SINTEZELOR SILICAȚILOR DE Ca, Sr ȘI Ba CU PROPRIETĂȚI HIDRAULICE, ÎN TIMPUL ARDERII CLINCHERELOR DE CIMENT

La foarte multe probe (peste 180) de amestecuri de ciment, arse între 600 și 1500°C la diferite temperaturi, la intervale de 25 de grade între ele, s-a determinat conținutul de bioxid de carbon și de oxizi alcalino-pămîntoși liberi (CaO, SrO și BaO).

S-a calculat apoi repartiția oxizilor alcalino-pămîntoși pe diferiții produși și conținutul de constituenți mineralogici corespunzători a clincherelor de ciment.

Din rezultatele obținute s-au dedus temperaturile la care încep reacțiile chimice dintre silice și oxizii alcalino-pămîntoși, cît și temperaturile la care se formează silicații di- și trialcalino-pămîntoși.

Reacția în stare solidă dintre carbonatul de calciu și silice începe, la arderea clincherului de *ciment portland*, la aprox. 750°C prin formarea ortosilicatului, silicatului dicalcic, $2CaO \cdot SiO_2$.

La aprox. 1200°C (cu circa 150°C mai sus decît la cimentul silicatic de bariu corespunzător), începe formarea silicatului tricalcic $3CaO \cdot SiO_2$, care este foarte intensă abia peste 1400°C.

Reacția dintre carbonatul de stronțiu și silice începe, la arderea clincherului de *ciment silicatic de stronțiu*, la aprox. 875°C, cu 100°C mai sus decît la cimentul de bariu. Se formează la fel ca și la cimentul silicatic de calciu, de-a dreptul silicat distronțic $2SrO \cdot SiO_2$, fără a se forma mai întîi silicatul monostronțic. La 1300°C, adică cu 250°C mai sus decît la cimentul corespunzător de bariu, începe formarea silicatului tristronțic $3SrO \cdot SiO_2$, care se formează însă intens abia peste 1400°C și mult mai greu decît silicatul tribaric, cu toate că carbonatul de stronțiu se descompune la aprox. 1150°C, adică mai jos decît carbonatul de bariu. Pentru asigurarea formării silicatului tristronțic în clincherul de ciment, arderea trebuie făcută la temperatura de peste 1450°C.

Reacția dintre carbonatul de bariu și silice începe, la arderea clincherului de *ciment silicatic de bariu*, la aprox. 775°C, cînd se formează de-a dreptul ortosilicatul, silicatul dibaric, $2BaO \cdot SiO_2 \cdot$

La 1050°C (variind după cantitatea de fondanți : Fe_2O_3, MgO etc.) începe formarea silicatului tribaric $3BaO \cdot SiO_2$, care se formează intens peste 1250°C, cînd carbonatul de bariu este total descompus.

Formarea silicatului tribaric nu este asigurată decît dacă se arde clincherul de ciment silicatic de bariu peste 1450°C.

Din carbonații alcalino-pămîntoşi şi silice, silicatul tricalcic se formează cel mai greu (1530°C), ceva mai uşor se formează silicatul tristronțic (1475°C) şi cel mai uşor silicatul tribaric (1350°C).

Silicatul dibaric se formează de asemenea mult mai uşor (1250°C) decît silicatul distronțic sau silicatul dicalcic (1350 resp. 1330°C). Silicea din argile (refractare sau ordinare) reacționează mult mai uşor cu carbonații de Ca, Sr şi Ba decît cu sulfații respectivi.

Astfel silicatul tribaric se formează în clincherul de ciment respectiv la peste 1250°C din carbonat de bariu şi la peste 1450°C din sulfat de bariu, care singur şi pur, adică în absența argilei, se descompune abia la peste 1600°C.

Silicatul distronțic se formează la peste 1400°C din carbonat de stronțiu şi la peste 1500°C din sulfat de stronțiu.

Silicatul tricalcic se formează la peste 1400°C din carbonat de calciu şi la peste 1450°C din sulfat de calciu.

6. TEMPERATURILE OPTIME DE FORMARE ŞI PUNCTELE DE FUZIUNE ALE CONSTITUENȚILOR INTERESÎND ÎN MOD DEOSEBIT CHIMIA ŞI TEHNOLOGIA CIMENTURILOR DE Ca, Sr ŞI Ba

Temperaturile optime de formare indicate se referă la sintezele constituenților cimenturilor de Ca, Sr şi Ba cu proprietăți liante, obținuți din carbonații respectivi şi substanțe chimic pure (silice, alumină şi oxid feric), prin reacții în stare solidă. Din sulfații respectivi, acești constituenți se formează la temperaturi mai înalte. Au fost excluşi acei constituenți a căror existență nu este absolut sigură, ei neexistînd sub toate trei formele, adică ca constituenți de Ca, Sr şi Ba, ca de exemplu dialuminații alcalino-pămîntoşi, care se prezintă numai sub două forme şi anume ca dialuminat de calciu şi dialuminat de stronțiu, nu însă şi ca dialuminat de bariu şi pe care unii cercetători îi consideră ca fiind amestecuri sau soluții solide de aluminat monoalcalino-pămîntos cu hexaaluminat alcalino-pămîntos, respectiv aluminat alcalino-pămîntos 3/16.

Temperaturile optime de formare în °C

Compuşii alcalino-pămîntoşi de	*Calciu* Ca		*Stronțiu* Sr		*Bariu* Ba	
	calcic		*stronțic*		*baric*	
Silicatul di-	$2CaO \cdot SiO_2$	1330	$2SrO \cdot SiO_2$	1350	$2BaO \cdot SiO_2$	1250
„ tri-	$3CaO \cdot SiO_2$	1530	$3SrO \cdot SiO_2$	1475	$3BaO \cdot SiO_2$	1350
Aluminatul mono-	$CaO \cdot Al_2O_3$	1420	$SrO \cdot Al_2O_3$	1650	$BaO \cdot Al_2O_3$	1600
„ tri-	$3CaO \cdot Al_2O_3$	1450	$3SrO \cdot Al_2O_3$	1680	$3BaO \cdot Al_2O_3$	1630
Feritul di-	$2CaO \cdot Fe_2O_3$	1200	$2SrO \cdot Fe_2O_3$	1300	$2BaO \cdot Fe_2O_3$	1330
Aluminatferitul tetra-	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	1360	$4SrO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	1325	$4BaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	1350

Din carbonații respectivi, cimenturile silicatice de bariu se formează la temperaturi mai scăzute decît cimenturile silicatice de stronțiu și calciu cu aceeași compoziție procentuală de constituenți mineralogici corespunzători. Aceasta din cauza formării mai ușoare a silicatului di- și tribaric față de silicatul di- și tristronțic, respectiv di- și tricalcic.

Punctele de fuziune sau temperaturile de descompunere (d) în °C

Compușii alcalino-pămîntoși de	*Calciu* Ca	*Stronțiu* Sr	*Bariu* Ba
	calcic	*stronțic*	*baric*
Silicatul di-	$2CaO \cdot SiO_2$ 2130	$2SrO \cdot SiO_2$ 1870	$2BaO \cdot SiO_2$ 1820
,, tri-	$3CaO \cdot SiO_2$ (d) 1900	$3SrO \cdot SiO_2$ 1980	$3BaO \cdot SiO_2$ 1850
Aluminatul mono-	$CaO \cdot Al_2O_3$ 1600	$SrO \cdot Al_2O_3$ 2015	$BaO \cdot Al_2O_3$ 1830
,, tri-	$3CaO \cdot Al_2O_3$ (d) 1535	$3SrO \cdot Al_2O_3$ 1870	$3BaO \cdot Al_2O_3$ 1750
Feritul di-	$2CaO \cdot Fe_2O_3$ 1435	$2SrO \cdot Fe_2O_3$ 1380	$2BaO \cdot Fe_2O_3$ 1410
Aluminatferitul tetra-	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 1415	$4SrO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 1430	$4BaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 1450

7. PROPRIETĂȚILE CARACTERISTICE ALE CIMENTURILOR DE CALCIU, STRONȚIU ȘI BARIU

Principalele proprietăți ale cimenturilor de Ca, Sr și Ba care vor justifica producerea pe scară industrială a cimenturilor de bariu (mai scumpe) și poate cîndva și a cimenturilor de stronțiu (cu mult mai scumpe decît cimenturile obișnuite de calciu) sînt :

1) rezistența la atacul apei de mare și a apelor sulfatate,

2) rezistența piroscopică sau refractaritatea și

3) rezistența contra pătrunderii radiațiilor ionizante (raze alfa, beta, neutroni și raze gama sau X în special).

Cele mai rezistente betoane la *acțiunea apei de mare* și a apelor sulfatate de tot felul sînt betoanele realizate cu *ciment metalurgic de bariu* [11]. Acesta se obține cu ajutorul clincherului de ciment silicatic de bariu.

Mai puțin rezistente la acțiunea apei de mare sînt betoanele realizate cu ciment metalurgic de stronțiu [22], iar mult mai puțin rezistente sînt betoanele realizate cu toate tipurile de ciment obișnuit de calciu, cunoscute și fabricate în prezent.

Betoanele cele mai refractare se obțin din agregate bazice (deșeuri de cărămizi refractare magnezitice, cromomagnezitice etc.) cu ciment aluminos de stronțiu ca liant. Acestea sînt însă neeconomice din cauza prețului prea ridicat al cimentului refractar aluminos de stronțiu.

Economice și practic la fel de refractare sînt betoanele corespunzătoare cu *ciment refractar aluminos de bariu* [23].

Mult mai puțin refractare sînt betoanele cu ciment aluminos de calciu pe bază de dialuminat de calciu și aluminat monocalic sau cu orice fel de alt ciment.

Protecţia biologică cea mai bună *contra radiaţiilor ionizante* se realizează folosind betoane grele cu *ciment silicatic de bariu.*

O protecţie mai puţin bună se realizează utilizînd betoane grele cu alte cimenturi de bariu, cu ciment silicatic de stronţiu [1], [3] ciment portland sau alte cimenturi de calciu, din cauza numărului de ordine sau de masă cu mult mai mare al bariului faţă de numărul de ordine sau de masă al stronţiului, respectiv al calciului.

8. HIDRATAREA CIMENTURILOR DE CALCIU, STRONŢIU ŞI BARIU

În următoarele trei paragrafe vom menţiona analogiile şi descrie foarte pe scurt deosebirile dintre cimenturile obişnuite de calciu şi cele de stronţiu şi bariu.

Există analogii multe şi deosebiri puţine între cimenturile de calciu şi cele de stronţiu şi deosebiri mult mai multe între cimenturile de bariu şi cele de calciu. Aceasta nu este suprinzător dacă avem în vedere locul ocupat de bariu şi stronţiu faţă de calciu în tabloul periodic al elementelor chimice.

Hidratarea constituenţilor cimenturilor de Ca, Sr şi Ba nu este în toate cazurile identică. Astfel, prima fază de hidratare a constituenţilor principali ai cimenturilor silicatice : silicatul trialcalino-pămîntos şi silicatul dialcalino-pămîntos, se face conform ecuaţiilor ce urmează :

$$3BaO \cdot SiO_2 + zH_2O = BaO \cdot SiO_2 \cdot (z-2)\,H_2O + 2Ba(OH)_2$$

dar

$$3SrO \cdot SiO_2 + yH_2O = 2SrO \cdot SiO_2 \cdot (y-1)\,H_2O + Sr(OH)_2 \text{ şi}$$
$$3CaO \cdot SiO_2 + xH_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot (x-1)\,H_2O + Ca(OH)_2,$$

iar

$$2BaO \cdot SiO_2 + nH_2O = BaO \cdot SiO_2 \cdot (n-1)\,H_2O + Ba(OH)_2$$

dar

$$2SrO \cdot SiO_2 + mH_2O = 2SrO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O \text{ şi}$$
$$2CaO \cdot SiO_2 + lH_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot lH_2O$$

După cum se vede, hidroliza silicatului tribaric este în prima fază de hidratare mai avansată decît hidroliza silicatului tristronţic şi tricalcic.

Dintre ortosilicaţii alcalino-pămîntoşi, silicatul dibaric se descompune foarte uşor prin fierbere cu apă, transformîndu-se în hidrosilicat monobaric insolubil şi hidroxid de bariu, după ecuaţia de mai sus. Hidratarea aluminaţilor mono-şi trialcalino-pămîntoşi, cît şi a aluminatferiţilor tetraalcalino-pămîntoşi de Ca, Sr şi Ba se face analog.

În timp ce însă hidroaluminaţii de Ca şi Sr rezultaţi sînt practic *insolubili*, hidroaluminaţii de Ba sînt foarte *solubili.* Aceasta face ca cimenturile aluminoase de bariu să fie cimenturi aeriene (solubile) şi nu hidraulice, adică cimenturi care nu se întăresc, ci se descompun sub apă. Cimenturile aluminoase de stronţiu sînt însă, ca şi cimenturile aluminoase

de calciu lianți hidraulici, rezistenți la apă. Aluminatul monostronțic este și el, ca și aluminatul monocalcic, rezistent la apă, iar rezistențele lui mecanice cresc dacă este ținut sub apă.

În timp ce aluminatferitul tetracalcic și tetrastronțic se transformă prin hidratare în compuși *insolubili* : $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, respectiv $3SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ și $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, respectiv $SrO \cdot Fe_2O_3 \cdot yH_2O$, din aluminatferitul tetrabaric rezultă prin hidratare

$3BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ *solubil* și $BaO \cdot Fe_2O_3 \cdot zH_2O$ *insolubil.*

Aluminații de Ca, Sr și Ba necesită pentru hidratare mai multă apă decît silicații respectivi. De aici rezultă că atît cimenturile silicatice, cît și cimenturile aluminoase de Ca, Sr, și Ba consumă la hidratare cu atît mai multă apă cu cît ele conțin procentual mai mult aluminați și mai puțin silicați.

Cimenturile de Ca, Sr și Ba au viteze de hidratare diferite. Astfel, durata hidratării (pînă la un anumit grad de hidratare) este cu mult mai mică la cimenturile silicatice și aluminoase de bariu [3] decît la cele de stronțiu [3], iar aceasta la rîndul ei cu mult mai mică decît la cimenturile aluminoase de calciu [24] și la cimenturile portland [25].

Vitezele de hidratare maxime le au deci cimenturile de bariu, iar vitezele de hidratare minime cimenturile de calciu.

9. PROPRIETĂȚILE CARACTERISTICE ALE PASTELOR, MORTARELOR ȘI BETOANELOR DE CIMENTURI DE STRONȚIU ȘI BARIU

Clincherul de ciment silicatic de stronțiu pe bază de silicat tristronțic, $3SrO \cdot SiO_2$, se transformă (dacă nu a fost bine stabilizat, iar aceasta se întîmplă foarte des), ca și clincherul pe bază de silicat dicalcic, într-o pulbere fină, după ședere timp de mai multe zile la aer. Pasta de ciment silicatic de stronțiu atinge prin întărire rezistențe mecanice mari la aer și mult mai mari sub apă.

Ca și cimenturile aluminoase de calciu și bariu, cimentul aluminos de stronțiu este și el un ciment cu întărire rapidă și priză normală, atingînd rezistențele mecanice maxime puține zile (2—3) după facerea prizei. Rezistențele lui mecanice după întărire la aer sînt excepțional de mari. Ca și cimenturile aluminoase de calciu, el rezistă din primul moment foarte bine la apă. Rezistențele lui mecanice devin și mai mari dacă se întărește sub apă.

După întărire la aer, pasta de ciment aluminos de bariu se dezagregă sub apă, chiar dacă a stat săptămîni întregi la aer, componentul principal al cimentului : aluminatul monobaric fiind solubil.

Mortarele și betoanele refractare și nerefractare cu ciment aluminos de bariu ca liant se dezagregă sub apă curînd după întărirea lor la aer. Ele nu se mai dezagregă însă sub apă după ce au stat mai întîi cel puțin 7 zile la aer, în care timp are loc atît o reacție chimică între ciment și agregate, cît și o carbonatare parțială a liantului.

După întărire la aer, cimentul silicatic de bariu singur, fără agregate silicioase, sub formă de pastă, nu rezistă la apă. El rezistă însă ca mortar sau beton, adică atunci cînd a fost amestecat şi omogenizat perfect cu agregate silicioase şi aluminoase. Utilizarea normală a cimentului silicatic de bariu fiind ca liant la betoane şi mortare cu agregate silicioase, inconvenientul semnalat mai sus nu este determinant.

Scurt timp după întărire la aer, pasta de ciment silicatic de bariu se dezagregă sub apă distilată sau apă de conductă, nu însă şi sub apă de mare sau apă sulfatată, continuu preschimbată, pentru a evita epuizarea ionului SO_3. Dacă ea a fost însă ţinută după întărire cel puţin 30 zile la aer, în care timp are loc o carbonatare parţială, o transformare a hidroxidului de bariu în carbonat de bariu practic insolubil, ea nu se mai dezagregă sub apă, pierde însă excesul de $Ba(OH)_2$, devenind mai poroasă. Viteza de carbonatare a hidroxidului de bariu din cimentul silicatic de bariu întărit este cu mult mai mare decît viteza de carbonatare a hidroxidului de calciu din cimentul portland întărit.

Mortarele şi betoanele cu ciment silicatic de bariu ca liant nu pot fi ţinute sub apă distilată, potabilă, de mare sau sulfatată, din primul moment după întărire la aer, ci abia după ce au stat cel puţin 7 zile la aer umed, în care timp are loc o reacţie chimică între hidroxidul de bariu liber şi agregatele silicioase fine, cu formare de hidrosilicat monobaric insolubil, cît şi o carbonatare parţială a hidroxidului de bariu necombinat. La facerea betoanelor cu ciment silicatic de bariu se recomandă deci a amesteca în prealabil cît mai bine cimentul cu agregatele fine silicioase (nisipul, care este avantajos să fie curat şi cît mai fin) şi a trece numai după o perfectă omogenizare a acestora, mai întîi la adăugarea apei necesare şi apoi a agregatelor mari şi la o reamestecare a întregii mase. După o astfel de prelucrare a betoanelor, reacţia chimică dintre hidroxidul de bariu liber şi nisipul cuarţos are loc mult mai complet şi mai uşor.

Cimentul silicatic de bariu eliberează în timpul prizei şi întăririi după conţinutul lui în silicat tribaric şi silicat dibaric, mai mult sau mai puţin hidroxid de bariu solubil, care sub influenţa bioxidului de carbon din atmosferă se transformă în foarte scurt timp în carbonat de bariu practic insolubil. În timp ce carbonatarea mortarelor şi betoanelor cu ciment portland se realizează abia după mulţi ani de zile, aceeaşi carbonatare se realizează în cîteva luni la mortarele şi betoanele cu ciment silicatic de stronţiu şi numai în cîteva zile la cele cu ciment silicatic de bariu ca liant.

Rezistă foarte bine la apă (şi cu atît mai bine la apă sulfatată) *cimentul puzzolanic de bariu* (amestec intim de clincher de ciment silicatic de bariu cu puzzolană) şi *cimentul metalurgic de bariu* (amestec intim de clincher de ciment silicatic de bariu cu zgură bazică de furnal), inclusiv mortarele şi betoanele realizate cu ajutorul lor.

Din cauza reacţionabilităţii foarte mari a hidroxidului de bariu, întărirea cimenturilor puzzolanice şi metalurgice de bariu se face mult mai repede decît întărirea cimenturilor portland-puzzolanice şi metalurgice obişnuite (de calciu).

Rezistențele la ape nesulfatate și sulfatate și rezistențele mecanice ale cimentului silicatic de bariu pot fi cu mult mărite prin adăugare de : sulfat de aluminiu, $Al_2(SO_4)_3$, sulfat de magneziu, $MgSO_4$ sau sulfat feric, $Fe_2(SO_4)_3$, la clincherul de ciment, înainte de măcinare, sau mai bine prin folosirea soluțiilor de sulfat de aluminiu, sulfat de magneziu sau sulfat feric, de concentrații adecvate, în locul apei, la prepararea betoanelor. Sulfatul de aluminiu este de preferat atît sulfatului de magneziu, cît și sulfatului feric.

Reacțiile care au loc între hidroxidul de bariu liber și sulfații respectivi sînt :

$$3Ba(OH)_2 + Al_2(SO_4)_3 = 3BaSO_4 + 2Al(OH)_3,$$

$$Ba(OH)_2 + MgSO_4 = BaSO_4 + Mg(OH)_2 \text{ și}$$

$$3Ba(OH)_2 + Fe_2(SO_4)_3 = 3BaSO_4 + 2Fe(OH)_3.$$

Compușii *solubili* din stînga se transformă în compușii *insolubili* din dreapta ecuațiilor, contribuind prin aceasta la impermeabilizarea și ameliorarea proprietăților hidraulice ale betoanelor și mortarelor.

În timp ce soluțiile de sulfați și în special soluțiile de sulfat de aluminiu, măresc rezistențele mecanice și impermeabilizează betoanele cu ciment silicatic de bariu, ele distrug în scurt timp betoanele cu ciment silicatic de calciu (ciment portland).

Cea mai mare parte din hidroxidul de bariu eliberat în timpul întăririi mortarelor și betoanelor cu ciment silicatic de bariu se transformă în contact cu apa de mare în sulfat de bariu insolubil, iar o mult mai mică parte se carbonatează, transformîndu-se, în contact cu bioxidul de carbon liber și bicarbonații de calciu și magneziu din apa de mare, în carbonat de bariu practic insolubil. Atît sulfatul de bariu, cît și carbonatul de bariu format, contribue la impermeabilizarea betoanelor și mortarelor.

Cimenturile silicatice, cimenturile aluminoase și toate cimenturile speciale (puzzolanice, metalurgice, de zgură [3] etc.) de bariu se împacă foarte bine cu fierul și oțelul.

Numeroase încercări au dovedit că armătura de oțel (fier) din betoanele realizate cu toată gama de cimenturi de bariu nu rugineşte și aderă la beton cu mult mai intens decît la betoanele obișnuite cu cimenturi de calciu.

După distrugerea blocurilor de beton armat, fierul din beton a fost găsit după peste 20 de ani *neatacat* și cu un frumos luciu metalic argintiu la suprafața de contact. Adeziunea fierului la beton a fost excepțional de mare, atît la betonul armat, cît și la betonul greu de protecție biologică contra radiațiilor ionizante cu deșeuri de oțel ca agregate mari, baritină ca agregate fine și ciment silicatic de bariu ca liant.

10. PROTECȚIA CONTRA ATACURILOR CHIMICE A MORTARELOR ȘI BETOANELOR DE CIMENTURI SILICATICE DE CALCIU, STRONȚIU ȘI BARIU CU AJUTORUL IMPERMEABILIZATORILOR UZUALI

Folosind impermeabilizatorii obișnuiți : silicofluorura de magneziu $MgSiF_6$, sticla solubilă (Wasserglasul), lacurile de rășini sintetice, clorcauciucul, bitumul și parafina sub formă de soluții chimice de impregnare,

nu numai pentru protecţia betoanelor şi mortarelor cu ciment silicatic de calciu (ciment portland), ci şi a betoanelor şi mortarelor cu ciment silicatic de stronţiu şi ciment silicatic de bariu, s-a observat prezenţa unei foarte binevenite acţiuni de astupare a porilor betoanelor şi mortarelor.

Din cauza reacţionabilităţii mărite a hidroxidului de bariu liber, respectiv a carbonatului de bariu format, cu impermeabilizatorii enumeraţi mai sus, cea mai eficace protecţie contra atacurilor chimice s-a constatat la betoanele şi mortarele cu ciment silicatic de bariu.

Compuşii de bariu noi formaţi nu numai că provoacă creşterea rezistenţei contra atacurilor chimice, dar închid totodată mai bine porii suprafeţei impermeabilizate, făcînd-o prin aceasta mai puţin sensibilă la diferite influenţe distrugătoare venite din afară.

Tratînd suprafaţa betonului de ciment silicatic de bariu cu soluţie concentrată de silicofluorură de magneziu, se realizează în acelaşi timp şi o importantă întărire (călire) a acesteia.

Duritatea ei creşte de la aprox. 3,5 la 6 şi chiar 7, după scara lui Mohs.

Prin îmbibarea impermeabilizatoare cu soluţie concentrată de silicofluorură de magneziu sau soluţie de sticlă solubilă (Wasserglas) a betonului cu ciment silicatic de bariu, se formează silicofluorură de bariu, $BaSiF_6$, *insolubilă*, respectiv hidrosilicat monobaric insolubil : $BaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$.

$Ba(OH)_2 + MgSiF_6 = BaSiF_6 + Mg(OH)_2$, ambii insolubili,

$BaCO_3 + MgSiF_6 + H_2O = BaSiF_6 + Mg(OH)_2 + CO_2$,

$Ba(OH)_2 + Na_2O \cdot SiO_2 + H_2O = BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + 2NaOH$,

$2Ca(OH)_2 + Na_2O \cdot SiO_2 + H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + 2NaOH$

La betonul cu ciment silicatic de bariu protecţia contra atacurilor chimice este mai mare decît la betonul cu ciment portland sau la betonul cu ciment silicatic de stronţiu, deoarece silicofluorura de bariu, respectiv fluorura de bariu formată, este cu mult mai greu solubilă decît fluorura de calciu, respectiv fluorura de stronţiu şi silicea coloidală, obţinute la tratarea cu impermeabilizatori.

De asemenea, şi hidrosilicatul monobaric rezultat este cu mult mai greu solubil decît hidrosilicatul monocalcic, respectiv monostronţic şi hidrosilicatul dicalcic, respectiv distronţic.

CONCLUZII

În această lucrare se descriu pe scurt numai foarte puţinele analogii şi deosebiri ale cimenturilor de calciu, stronţiu şi bariu cunoscute pînă în prezent.

Prin noi cercetări în domeniul cimenturilor de Ca, Sr, şi Ba se va contribui cu mult la cunoaşterea asemănărilor şi diferenţelor fundamentale dintre aceste interesante cimenturi alcalino-pămîntoase, întrucît despre

cimenturile de calciu (cimenturile obișnuite) se dispune în prezent de relativ multe cunoștințe de specialitate teoretice și practice.

Încercări comparative simultane cu cimenturile de Ca, Sr și Ba de același fel și constituenții (silicații, aluminații, feriții, aluminatferiții, aliții, celiții etc.), corespunzători ai acestor trei cimenturi alcalino-pămîntoase vor lămuri cu siguranță o serie întreagă de probleme încă nerezolvate, despre de mult cunoscutele cimenturi de calciu (obișnuitele cimenturi portland, cimenturi aluminoase, cimenturi metalurgice etc.), ca de exemplu : teoria formării clincherului de ciment, a întăririi hidraulice, a dezvoltării căldurii de hidratare, constituția cimenturilor și altele.

Pătrunzînd și mai adînc în problema descoperirii altor analogii și deosebiri ale cimenturilor de Ca, Sr și Ba, se va putea răspunde în viitorul apropiat pe cale *indirectă* la un număr mare de întrebări din domeniul de cercetare al cimenturilor, care pe cale *directă* nu au putut primi pînă în prezent răspunsuri satisfăcătoare.

Studii comparative similare în domeniul chimiei și tehnologiei cimenturilor vor contribui foarte mult la promovarea științei lianților hidraulici. Cercetări paralele asupra silicaților, aluminaților, feriților și aluminatferiților, cît și a cimenturilor silicatice și a cimenturilor speciale de Ca, Sr și Ba ar trebui începute cît mai neîntîrziat. Aprofundate studii de înalt nivel științific sînt foarte așteptate în acest domeniu.

Primită la redacție la data de 4 februarie 1961

СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ КАЛЬЦИЕВЫМИ, СТРОНЦИЕВЫМИ И БАРИЕВЫМИ ЦЕМЕНТАМИ

РЕЗЮМЕ

После краткого введения в вопрос сходства и различия кальциевых цементов от стронциевых и бариевых цементов, автор описывает существующие сходства и различия между основным сырьем и добавками, соответственно, между составляющими металлургических шлаков и цементами на основе Ca, Sr и Ba.

Следует изложение выводов, получающихся из разграничения зон основных металлургических шлаков, силикатных и глинистых цементов Ca, Sr и Ba в диаграммах тройных систем: щелочноземельная окись-глинозем-кремнезем и сравнение диаграмм этих тройных систем между ними.

Автор излагает затем ряд результатов некоторых сравнительных исследований: по синтезу силикатов кальция, стронция и бария с гидравлическими свойствами во время обжига цементного клинкера; по оптимальным температурам образования и точкам плавления минералогических составляющих, представляющих особый интерес для химии и технологии цементов; по характерным свойствам цементов

Ca, Sr и Ba; по гидратации этих цементов и по характерным свойствам пасты чистого цемента, растворов и бетонов из щелочноземельных цементов, а также по защите от химических воздействий — при помощи добавок придающих водонепроницаемость — растворов и бетонов из силикатных кальциевых, стронциевых и бариевых цементов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Тройная система известь-глинозем-кремнезем, по Рэнкину, Райту и Браниского.

Рис. 2. — Тройная система окись стронция-глинозем-кремнезем, по Браниского.

Рис. 3. — Тройная система окись бария-глинозем-кремнезем, по Торопову, Галахову, Бондару и Браниского.

ANALOGIES ET DIFFÉRENCES ENTRE LES CIMENTS DE CALCIUM, DE STRONTIUM ET DE BARYUM

RÉSUMÉ

Après une courte introduction relative à la question des analogies et des différences entre les ciments de calcium et ceux de strontium et de baryum, l'auteur décrit les ressemblances et les dissemblances qui existent entre les matières premières basiques et complémentaires, entre les constituants des laitiers métallurgiques et entre les ciments de Ca, Sr et Ba.

Suivent les conclusions résultant de la délimitation des zones des laitiers métallurgiques basiques, des ciments siliceux et des ciments alumineux de Ca, Sr et Ba dans les diagrammes des systèmes ternaires : oxyde alcalino-terreux-alumine-silice et de la comparaison des diagrammes de ces systèmes ternaires entre eux.

L'auteur expose ensuite une série de résultats fournis par des recherches comparatives : sur la synthèse des silicates de calcium, strontium et baryum, à propriétés hydrauliques, pendant la cuisson des klinkers de ciment ; sur les températures optima de formation et les points de fusion des constituants minéralogiques intéressant tout particulièrement la chimie et la technologie des ciments ; sur les propriétés caractéristiques des ciments de Ca, Sr et Ba ; sur l'hydratation de ces ciments et les propriétés caractéristiques des pâtes en ciment pur, des mortiers et des bétons faits avec différents ciments alcalino-terreux ; ainsi que sur la protection contre les attaques chimiques, par des imperméabilisateurs usuels, des mortiers et bétons en ciments siliceux de calcium, strontium et baryum.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Le système ternaire chaux-alumine-silice d'après Rankin et Wright-Braniski
Fig. 2. — Le système ternaire oxyde de strontium-alumine-silice d'après Braniski.
Fig. 3. — Le système ternaire oxyde de baryum-alumine-silice d'après Toropov, Galakhov et Bondar-Braniski.

BIBLIOGRAFIE

1. AL. BRANISKI, Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie de la République Populaire Roumaine, **30**, *9*, 563—569 (1948); Revue des Matériaux, Paris, *404*, 154—156 (1949).
2. В. Ф. ЖУРАВЛЕВ, *Химия вяжущих веществ*. Госхимиздат, Ленинград, 1951, 182—186.
3. AL. BRANISKI, Studii şi cercetări de chimie, **5**, *1*, 135—149 (1957); Zement-Kalk-Gips, **10**, 176—184 (1957); Revue des Matériaux, *511*, 108—118 (1958); Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **2**, *1*, 129—150 (1957).
4. AL. BRANISKI, Revue de Chimie, **2**, *2*, 237—241 (1957); Zement-Klk-Gips, **10**, *10*, 398—400 (1957).
5. R. W. NURSE, Journal of Applied Chemistry, *2*, 244—246 (1952).
6. F. MASSAZZA, La Chimica e l'Industria, *37*, 939 (1955).
7. В. Б. ГЛУШКОВА, Е. К. КЕЛЕР, Академия Наук СССР, Журнал Прикладной Химии, *30*, 517—523 (1957).
8. Е. К. КЕЛЕР, В. Б. ГЛУШКОВА, Академия Наук СССР, Журнал Неорганической Химии, **1**, *10*, 2283—93 (1956).
9. В. Б. ГЛУШКОВА, Е. К. КЕЛЕР, Академия Наук СССР, Журнал Неорганической Химии, **2**, *6*, 1254—58 (1957).
10. G. GRUBE, R. TRUCKSESS, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, *203*, 75—96 (1932).
11. Al. BRANISKI, Revue Roumaine de Métallurgie, **13**, *3*, 101—108 (1958); Silikat-Technik, Berlin, 9, *4*, 161 (1958).
12. H. KÜHL, *Zement-Chemie*. Verlag Technik Berlin, **II**, 106—107 (1958).
13. P. ESKOLA, American Journal of Science, 5th Ser., *4*, 358 (1922).
14. M. GRYLICKI, F. NADACHOWSKI, Prace Instytutów Hutniczych, **10**, *5*, 243—254 (1958); (1958); The Refractories Journal, **35**, *8*, 262 (1959).
15. Н. Е. ФИЛОНЕНКО, Доклады Акад. Наук, *64*, 529 (1949).
16. K. LAGERQVIST, S. WALLMARK, A. WESTGREN, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, *234*, 1—16 (1937).
17. F. MASSAZZA, *16e Congrès International de Chimie Pure et Appliquée. Mémoire présenté à la Section de Chimie Minérale*, Paris, 155—160 (1957).
18. Н. А. ТОРОПОВ, Доклады Акад. Наук СССР, *1*, 150 (1935).
19. Н. А. ТОРОПОВ, Ф. Ж. ГАЛАХОВ, Доклады Акад. Наук СССР, **82**, *1*, 69 (1952).
20. G. A. RANKIN, F. E. WRIGHT, American Journal of Science, 4th Ser., *39*, 52 (1915).
21. Н. А. ТОРОПОВ, Ф. Ж. ГАЛАХОВ, И. А. БОНДАР, Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук, Москва, *5*, 753-64 (1954); Silikat-Technik, Berlin, *11*, 459—61 (1955).
22. AL. BRANISKI, Studii şi cercetări de metalurgie, **2**, *4*, 545—551 (1957); Silikat-Technik, Berlin, **10**, 450—451 (1957).
23. A. BRANISKI, *Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington, Session 8 — Supplementary Paper, *5* (1960).
24. H. KÜHL, *Zement-Chemie*. Verlag Technik, Berlin, **II**, 740—764 (1958); **III**, 156—165 (1952).
25. R. H. BOGUE, *The Chemistry of Portland Cement*, Second Edition, Reinhold Publishing Corporation, New York, 463—737 (1955).

З. М. ТУРОВЦЕВА и Л. Л. КУНИН, *Анализ газов в металлах* (Analiza gazelor din metale) — Издательство Академии Наук СССР, 1939, 390 p.

În masa metalică gazele se găsesc rareori ca atare (bule), cea mai mare parte din volumul de gaze absorbite, fie că se află în fază solidă, fie că intră în faza metalică, influențînd astfel proprietățile fizice ale metalelor.

Tehnica modernă formulează cerințe mereu crescînde față de calitatea aliajelor metalice. După o expresie a lui A. A. B a i k o v, metalul trebuie să fie *transparent*, adică să posede nu numai importante proprietăți fizice, ci să fie în același timp omogen și pur.

Pentru a obține un metal de calitate superioară, este necesar a cunoaște sub ce formă, cînd, și în ce condiții se formează diferitele incluziuni și care dintre ele prezintă influență dăunătoare. Rezultatele cercetărilor și datele practice arată că unele elemente impurificatoare ce se află în metal, chiar în cantitate foarte mică, exercită asupra calității o influență apreciabilă. Forma și repartizarea incluziunilor nemetalice în metal au de asemenea o importanță deosebită la stabilirea proprietăților fizice ale acestuia.

Problema ce se ridică metalurgilor, este de a reduce pe cît posibil cantitățile de incluziuni din metale și de a evita totalmente formele de incluziuni cele mai dăunătoare. Pentru a obține un astfel de metal, este necesar a studia incluziunile gazoase, compoziția și caracterul lor, și ceea ce este mai important, de a stabili relația dintre caracteristicile lor și modul de elaborare a metalului.

Lucrarea cercetătorilor sovietici Z. M. T u r o v ț e v a și L. L. K u n i n *Analiza gazelor din metale*, rezolvă cu succes această problemă.

De-a lungul celor 19 capitole se profilează firul conducător ce face legătura între caracteristicile elaborării metalului, natura incluziunilor, influența acestora asupra proprietăților metalului și analiza critică a modului cum trebuie evitate incluziunile gazoase și formele lor cele mai dăunătoare.

Lucrarea are un bogat conținut științific, fenomenele formării incluziunilor și a determinării lor fiind explicate pe baza legilor termodinamicei chimice. De asemenea, determinarea conținutului în gaze, se urmărește a se efectua cu metodele cele mai adecvate naturii lor, ca urmare a condițiilor de elaborare a metalului.

Redactarea lucrării în cele trei părți principale este izbutită, observîndu-se activitatea didactică a autorilor la catedrele de specialitate ale învățămîntului superior.

În prima parte, care conține patru capitole, se expun bazele teoretice ale determinării și studiului gazelor în metale; primele trei capitole studiază detaliat sistemul *metal-gaz* pentru fiecare gaz și metal în parte, de la combinațiile în condiții de concentrație și temperatură

ridicată pînă la difuzia în stare normală. Pentru fiecare sistem se face o analiză critică a metodelor de obținere și studiu, care este piatra de temelie în construcția aparaturilor complexe de cercetare concomitentă a incluziunilor gazoase și nemetalice din metale.

Ultimul capitol al acestei părți expune bazele fizico-chimice de determinare a incluziunilor gazoase din metal prin metoda topirii în vid. Autorii aplică legile disociației incluziunilor nemetalice și prezintă o metodă de calcul originală pentru determinarea acestora prin studierea volumului de gaze extrase în funcție de parametrii diferitelor aparaturi folosite și de metodologia de cercetare.

În partea a doua, se descriu metodele de analiză și aparatura folosită pentru fiecare caz special. În cuprinsul celor șase capitole se sintetizează un impresionant volum de lucrări științifice în acest domeniu. Sînt expuse metodele chimico-analitice ale determinării gazelor în fază solidă și gazoasă, în vid sau în atmosferă de argon, metoda distilării complecșilor nemetalici din amalgamuri, metoda cu izotopi și cu elemente radioactive. Ultimul capitol al acestei părți face cunoscute metodele de chimie-analitică, utilizate în laboratoarele Institutului central de cercetări științifice în domeniul metalurgiei feroase ȚNIICM, și ale Institutului de geochimie și chimie-analitică al Academiei de Științe a U.R.S.S.

În ultima parte a lucrării, se dezvoltă într-un mod original metodele concrete de studiu a incluziunilor gazoase din metale repartizate conform grupelor periodice ale sistemului de elemente. În majoritatea cazurilor, pentru fiecare element (metal) există mai multe metode — dar analiza critică a metodelor depinde de modul cum s-a condus elaborarea și de tipul agregatului de elaborare; aceasta indică metoda cea mai eficientă pentru studiu, așa încît posibilitatea determinărilor exacte să fie maximă.

Autorii ajung la concluzia că știind greutatea specifică a compușilor cu metalul, sau faza metalică și constanta fizică a acestora, sau, cunoscînd parametrii structurii cristaline a acestora, se poate deduce modul de repartiție al incluziunilor gazoase. În continuare, autorii au constatat o concordanță periodică a metodelor de cercetare conformă periodicității sistemului de elemente.

Ultimul capitol al acestei părți este consacrat cercetării gazelor din aliajele ce conțin elemente din grupa lantanului și actiniului, elemente ce conferă aliajelor metalice proprietăți remarcabile.

Analiza sistematică a fiecărei grupe de elemente de-a lungul celor nouă capitole ale acestei părți, constituie un prețios îndreptar în munca de cercetare.

Prin datele inedite pe care le conține și prin justa sinterizare a vastului material documentar (adnotat la sfîrșitul fiecărui capitol), lucrarea constituie o remarcabilă monografie, asupra acestui domeniu de cercetare.

Analiza gazelor din metale de Z. M. Turovțeva și L. L. Kunin, apărută sub redacția acad. A. P. Vinogradov, care dă cărții o notă de incontestabilă autoritate, adaugă la literatura de specialitate o valoroasă lucrare ce se adresează lucrătorilor științifici și inginerilor de specialitate.

G. Iorgu

К. И. ВАЩЕНКО и Л. СОФРОНИ, *Магниевый чугун* (Fonta tratată cu magneziu), Машгиз, Москва-Киев, 1960, 487 p., 287 fig., 111 tabele, ediția a II-a.

Piesele turnate din fontă cu grafit nodular sînt produse de mai bine de 14 ani. Datorită proprietăților mecanice ridicate și a proprietăților de turnare bune, a prețului de cost scăzut și a modului simplu de producere, fonta cu grafit nodular este în realitate un material

nou de construcție cu perspective mari de folosire în industrie, mai ales ca un prețios înlocuitor al oțelului turnat și laminat, a fontei maleabile și a aliajelor neferoase.

În momentul de față aproape că nu există conferință a turnătorilor care să nu cuprindă comunicări privitor la teoria și practica elaborării și obținerii pieselor de fontă cu grafit nodular. De acest nou material de construcție au început să se intereseze și constructorii de mașini.

În ultimul timp oamenii de știință și practicienii au îmbunătățit simțitor tehnologia de producere a pieselor din fontă cu grafit nodular, au studiat compoziția și proprietățile acestei fonte, au lărgit domeniul de folosire, și au studiat și pus la punct bazele teoretice ale modificării fontei cu magneziu și cu alte adaosuri, clarificînd mecanismul formării structurii.

Se observă o lărgire tot mai mare a nomenclaturii pieselor de înaltă răspundere, turnate din fontă cu grafit nodular în diferitele domenii ale industriei și ale construcțiilor de mașini.

Practica arată că producerea pieselor turnate din fontă cu grafit nodular se dezvoltă cu succes în acele uzine unde piesele din această fontă se execută în mod sistematic și nu întîmplător. Este de la sine înțeles că pentru introducerea largă în industrie a fontei cu grafit nodular, este necesar să se organizeze ateliere, turnătorii sau sectoare speciale, întocmai cum aceasta se practică pentru fonta maleabilă, oțel și aliaje neferoase.

În general, în țările dezvoltate din punct de vedere industrial și în Uniunea Sovietică în special, se constată o dezvoltare impetuoasă a producției de fontă cu grafit nodular, care în 1965 trebuie să reprezinte 10% din producția totală de piese turnate din fontă.

În ultimii ani, au început să apară o serie de lucrări în U.R.S.S. și țările de democrație populară, privind teoria și practia producerii fontei cu grafit nodular; astfel, în U.R.S.S. cartea prof. K. I. Vaşcenko și L. Sofroni *Magnievîi Ciugun*, în R.P.R. monografia *Fonta cu grafit nodular*, a aceloraşi autori, în Cehoslovacia monografia *Jakostni litiny* a lui I. Plachy și V. Otahal, în Polonia monografia *Zeliwo sferoidalne*, de S. Piaskowski și A. Jankowski etc.

Apariția în U.R.S.S. a monografiei *Magnievîi Ciugun* (ediția doua) vine să confirme încă o dată aprecierile deosebite pe care le-a primit această lucrare din partea cercetătorilor și inginerilor care se ocupă cu problemele teoretice și practice ale solidificării fontelor cu grafit nodular. Epuizarea în scurt timp a primei ediții, a ridicat în fața autorilor problema revizuirii, completării și eliminării lipsurilor semnalate în cuprinsul ediției din anul 1957. Majoritatea celor 11 capitole au fost revăzute și completate, în lumina ultimelor date apărute în literatura de specialitate. Astfel în capitolul I care tratează despre formarea structurii, sînt detaliat analizate curbele de răcire ale fontelor albe, cenușii și cu grafit nodular și se dă o interpretare a lor ținînd seama de mersul procesului de grafitizare în aceste fonte. Sînt prezentate date recente cu argumentări temeinice privind separarea grafitului nodular în stare solidă prin descompunerea cementitei.

Rezultatele a numeroase experiențe făcute de autori, vin să confirme faptul că procesul de grafitizare poate avea aspecte diferite în funcție de compoziția chimică și viteza de răcire. Capitolul conține, de asemenea, cerințele structurale privind masa metalică de bază, precum și forma și distribuția grafitului nodular prevăzute de standardele sovietice.

Problemei mecanismului creșterii grafitului, i se acordă o atenție destul de mare, dat fiind că această problemă preocupă în mare măsură pe diferiți cercetători.

În capitolul II, care tratează despre bazele teoretice ale modificării fontelor cu grafit nodular sînt prezentate date noi, privind modificarea tensiunii superficiale la limita dintre faze.

De asemenea, sînt prezentate date noi privind acțiunea modificatoare a unor elemente ca: ceriul, telurul, calciul etc. comparativ cu magneziul.

Capitolul III, cuprinde o serie de probleme noi, privind modificarea fontelor cu ajutorul prealiajelor de Mg—FeSi, Cu, Ni etc., de asemenea sînt indicate căile de obținere a unui randament de asimilare mai mare a magneziului în fonta lichidă prin folosirea instalațiilor de modificare sub presiune care au o răspîndire din ce în ce mai mare. Sînt descrise și analizate amănunțit diferitele construcții și instalații recent fabricate în U.R.S.S. și în alte țări, privind inocularea fontei cu magneziu pur, amestecuri, brichete etc.

Capitolul IV, tratează o serie de considerații asupra alegerii compoziției chimice a fontelor cu grafit nodular, influența elementelor de aliere, acțiunea antimodificatoare a unor elemente ca Ti, Pb, Bi, Sb, Al, influența gazelor și a incluziunilor nemetalice asupra structurii și proprietăților fontelor cu grafit nodular.

De asemenea, este tratată pe larg problema alcătuirii încărcăturilor pentru producerea acestei fonte, prin prezentarea în final a unei serii de rețete practice folosite pe larg în unele uzine producătoare de fontă cu grafit nodular, din Uniunea Sovietică.

Capitolul V cuprinde o largă și amănunțită descriere a proprietăților de turnare ale fontelor cu grafit nodular, cu numeroase date practice noi, rezultate din experiența proprie a autorilor. Sînt analizate în lumina ultimelor cercetări, fluiditatea, contracția liniară, retasurile, tensiunile interne, crăpături și deformări, rețele de turnare, maselote și răcitoare.

Capitolul VI este rezervat bazelor teoretice și practice ale tratamentelor termice aplicabile fontelor cu grafit nodular.

Capitolul VII cuprinde problemele legate de proprietățile fizico-mecanice și de exploatare ale fontelor cu grafit nodular precum și influența pe care o are compoziția chimică, viteza de răcire, și tratamentul termic asupra acestor proprietăți. Sînt prezentate foarte multe date recente privitor la proprietățile mecanice ale fontelor cu grafit nodular la temperaturi joase și ridicate, de asemenea, performanțele obținute recent în îmbunătățirea rezistenței la uzură, coroziune și refractaritate în condiții de exploatare.

Analizei fontelor austenitice cu grafit nodular îi este dedicat capitolul VIII care scoate în evidență marile perspective ce se deschid pentru această calitate de fontă, datorită excelentelor sale proprietăți de rezistență la temperaturi înalte și coroziune.

Capitolul IX, tratează despre susceptibilitățile de sudare și prelucrare pe bază de deformări ale fontelor cu grafit nodular.

Capitolul X, face o amănunțită analiză a defectelor caracteristice fontelor cu grafit nodular indicînd și căile de combatere a acestora.

Capitolul XI descrie domeniile de aplicare și rezultatele exploatării pieselor turnate din fontă cu grafit nodular.

În anexe sînt analizate prin o serie de exemple, principiile tehnologice care stau la baza obținerii unor piese turnate din fontă cu grafit nodular fără defecte. De asemenea, sînt tratate problemele legate de controlul elaborării și turnării pieselor din fontă cu grafit nodular cu ajutorul probelor.

Pentru a înceheia, trebuie să subliniem că ediția a II-a cuprinde în bibliografia sa extrem de vastă (526 poziții) aproape toate lucrările apărute în literatura tehnică mondială de specialitate, fiind unica lucrare de acest gen, care oferă cercului larg de specialiști, o privire atotcuprinzătoare.

Cartea profesorului K. I. Vaşcenko și candid. în științe tehnice L. Sofroni, *Magnievîi Ciugun*, apărută în U.R.S.S. în prima ediție în anul 1957, și ediția a doua în anul 1960, a stîrnit un deosebit interes în rîndurile specialiștilor și inginerilor turnători din R.D.G.

Dată fiind folosirea pe scară din ce în ce mai largă în R.D.G. a acestui material metalic, datorită proprietăților excepționale pe care le oferă precum și lipsa unei lucrări care să ana-

lizeze în mod ştiinţific materialul teoretic şi experimental acumulat pînă în prezent, pe de altă parte, au determinat editura VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, să traducă în limba germană monografia susamintită (K. J. Wastschenko und L. Sofroni, *Magnesiumbehandeltes Gußeisen*, Leipzig, 1960, 436 S).

Monografia păstrează scheletul ediţiei a doua din limba rusă, avînd însă unele completări privind rezultatele mai recente obţinute în studiul şi producerea fontelor cu grafit nodular.

Pe baza unui material bibliografic (549 poziţii), autorii monografiei au reuşit să prezinte într-un tot unitar toate realizările mai importante privind studierea şi producerea fontei cu grafit nodular pe scară mondială.

Aducînd o contribuţie importantă la clarificarea din punct de vedere teoretic şi practic a o serie de probleme legate de comportarea deosebită a acestei fonte de elaborare, modificare şi turnare, prin prezentarea a foarte multe date originale, autorii prezintă o lucrare scrisă la un înalt nivel ştiinţific, prezentînd totodată şi foarte multe date practice.

Pe baza bogatului material prezentat se uşurează foarte mult munca constructorilor de maşini şi a turnătorilor, privind alegerea şi fabricarea celor mai adecvate calităţi de fontă cu grafit nodular potrivit scopului propus.

Fiind scrisă la un nivel ridicat, într-un stil foarte clar, printr-o tratare metodică şi logică a problemelor, ea este extrem de utilă cercetătorilor şi inginerilor care se ocupă cu problemele teoretice şi practice ale fabricării, turnării şi solidificării fontelor cu grafit nodular.

C. Cosneanu

* * * *Межкристаллитная коррозия и коррозия металлов в напряженном состоянии* (Coroziunea intercristalină şi coroziunea metalelor în stare tensionată). Машгиз, Москва, 1960, 360 p.

Cartea este o culegere de lucrări ştiinţifice originale efectuate în ultimii ani în U.R.S.S. de numeroşi cercetători consacraţi din domeniul coroziunii metalelor cum sînt : N. D. Tomaşov, I. A. Levin, V. I. Arharov, A. V. Riabcenkov şi alţii.

Culegerea, apărută sub redacţia candidatului în ştiinţe tehnice I. A. Levin, cuprinde 31 de lucrări care după problemele tratate sînt grupate în cinci părţi.

Partea I cuprinde două lucrări cu caracter teoretico-ştiinţific legate de problemele de coroziune intercristalină a aliajelor metalice :

1. V. I. Arharov, Adsorbţia intercristalină a adaosurilor solubile şi importanţa ei în problema coroziunii intercristaline.

2. A. I. Golubev, Rolul legăturilor intermetalice în procesul coroziunii selective.

Partea II-a cuprinde 12 lucrări ştiinţifice consacrate problemelor de coroziune intercristalină a oţelurilor inoxidabile. Sînt prezentate rezultatele a numeroase cercetări practice şi de laborator de o mare amploare, care dezvăluie noi aspecte ale problemei coroziunii intercristaline a oţelurilor inoxidabile şi precizează altele foarte utile pentru elaborarea unor astfel de materiale metalice şi construirea de instalaţii, în special pentru industria chimică. În majoritatea lucrărilor sînt studiate foarte amănunţit şi la un înalt nivel ştiinţific influenţa încălzirii îndelungate în domeniul critic 450 — 800°C asupra susceptibilităţii la coroziune intercristalină a diferitelor mărci de oţeluri inoxidabile, influenţa tratamentului termic asupra acestei susceptibilităţi, coroziunea intercristalină a construcţiilor sudate. De asemenea sînt indicate noi

metode de laborator pentru determinarea tendinței la coroziunea intercristalină a oțelurilor inoxidabile. Problemelor de coroziune sub tensiune a oțelurilor inoxidabile le sînt consacrate 4 lucrări în partea a III-a. De o mare importanță este lucrarea lui A. V. Riabcenkov și V. M. Nikiforova *Rolul factorilor electrochimici în procesul coroziunii fisurante a oțelurilor austenitice* pentru lămurirea mecanismului acestui tip de distrugere a materialelor metalice.

Foarte interesante sînt și lucrările lui D. I. Kagan și T. M. Mihailova *Influența diferitelor medii asupra coroziunii oțelurilor austenitice în condiții de tensiune la parametrii supracritici* precum și ale colectivului M. G. Timerbulatov, I. R. Kianin despre *Rezistența oțelului pentru paletele de turbine la distrugerea prin cavitație în funcție de omogenitatea structurii și a proprietăților mecanice.*

În partea a IV-a sînt trecute 4 lucrări științifice consacrate problemelor de coroziune în stare de tensionare a oțelurilor carbon și slab aliate. De un mare interes științific este lucrarea lui F. F. Ajoghin *Coroziunea fisurantă a oțelului de mare rezistență* (30 HGSA 25HGSA, Ei643).

În ultima parte, a V-a, sînt grupate 9 lucrări științifice care tratează problema coroziunii aliajelor ușoare și de cupru în stare tensionată.

Lucrările din culegerea recenzată sînt în marea lor majoritate la un înalt nivel științific și prin conținutul lor de idei și date prețioase sînt foarte folositoare tuturor inginerilor și cercetătorilor științifici care sînt preocupați de rezolvarea unor probleme de acest gen în țara noastră.

Șt. Zămîrcă

B. B. РОМАНОВ, *Коррозионное растрескивание металлов* (Coroziunea fisurantă a metalelor), Машгиз, Москва, 1960, 180 p., 134 fig., 37 tabele.

Literatura de specialitate din domeniul coroziunii metalelor s-a îmbogățit recent cu o valoroasă lucrare a unui apreciat om de știință sovietic, V. V. Romanov.

Se știe că acțiunea concomitentă a mediului corosiv și a tensiunilor mecanice statice, poate mări uneori viteza de coroziune a numeroase aliaje metalice sau, cazul cel mai frecvent, să conducă la apariția unor fisuri pe suprafața acesteia. Fisurile formate se propagă de obicei perpendicular pe direcția efortului de întindere și au un caracter fie intercristalin, fie transcristalin de multe ori și un caracter combinat.

Problemele de coroziune fisurantă a metalelor au început să fie studiate pe scară largă după primul război mondial 1914—1917, cînd s-au produs pierderi serioase în depozitele de muniții datorită fisurării patroanelor de alamă. Studii numeroase în această direcție s-au făcut apoi asupra aliajelor ușoare, de aluminiu și magneziu, folosite în construcția avioanelor care, deși prezintă avantajul unor greutăți specifice reduse și a unor proprietăți mecanice superioare, în marea lor majoritate au o slabă rezistență la coroziunea fisurantă.

În anii următori a început să fie studiată coroziunea fisurantă a aliajelor feroase (oțeluri slab aliate de construcție și în special oțeluri inoxidabile din clasa austenitică), a aliajelor de titan și de mangan.

În prezent, deși se acordă o deosebită importanță problemelor de coroziune fisurantă a aliajelor metalice, nu există încă o teorie unitară care să explice mecanismul acestui mod de distrugere a metalelor și să indice cu precizie metode eficace de luptă împotriva coroziunii fisurante.

În cartea pe care o recenzăm, autorul a făcut o încercare foarte reuşită de a sistematiza şi sintetiza bogatul material publicat în literatura de specialitate din U.R.S.S. şi în străinătate, în mare parte el fiind bazat pe lucrările sale proprii în acest domeniu (în total 160 referinţe bibliografice).

Lucrarea are 8 mari capitole.

În capitolul 1 este tratată problema influenţei polarizaţiei asupra coroziunii fisurante a metalelor. Unul din factorii experimentali de bază, care permit a se face oarecare lumină asupra mecanismului coroziunii fisurante, îl constituie datele despre influenţa polarizaţiei catodice şi anodice. Din majoritatea lucrărilor experimentale publicate reiese că o polarizaţie catodică suficientă de la o sursă de curent exterioară sau folosirea de protectori metalici poate preveni apariţia sau să oprească înaintarea şi răspîndirea fisurilor de coroziune formate. De asemenea se indică că polarizaţia anodică creată de o sursă de curent exterioară sau contactul cu metale mai electropozitive poate provoca mărirea vitezei de coroziune fisurantă.

Teoriile asupra mecanismului coroziunii fisurante a metalelor sînt prezentate în capitolul 2 : teoria electrochimică, teoria descompunerii fazelor metastabile sub acţiunea tensiunii, teoria peliculară, teoria electrochimică cu adsorbţie, teoria mecanică.

Tentativa de a explica mecanismul coroziunii fisurante a metalelor în lumina teoriei electrochimice Evans-Akimov se pare că este cea mai bună.

În capitolul 3 este tratată problema influenţei tensiunilor şi deformaţiilor plastice asupra coroziunii fisurante a metalelor. În majoritatea cazurilor practice (condiţii atmosferice şi medii neutre tensiunile (interne şi externe) nu măresc viteza de coroziune a metalelor cu excepţia mediilor acide. Tensiunile şi deformaţiile plastice schimbă foarte puţin potenţialul de electrod al metalului (variaţie maximă de 20—50 mV) de obicei după un timp mai îndelungat metalul deformat avînd un potenţial mai pozitiv decît metalul nedeformat.

Datele sintetizate în acest capitol sînt foarte importante pentru înţelegerea mecanismului coroziunii fisurante a metalelor.

În capitolul 4 sînt prezentate metodele moderne de cercetare a coroziunii fisurante a metalelor, de laborator şi de teren, care pot fi folositoare celor care sînt interesanţi de astfel de lucrări.

În capitolele următoare 5, 6, 7 este tratată pe larg influenţa diverşilor factori asupra coroziunii fisurante a metalelor : influenţa elementelor de aliere, a mediilor corosive, a tratamentului termic, temperaturii, a factorilor de natură constructivă etc.

Ultimul capitol prezintă pe scurt, problema protecţiei metalelor de coroziunea fisurantă

Lucrarea lui V. V. Romanov este la un înalt nivel ştiinţific. Experienţa de cercetător ştiinţific şi puterea sa remarcabilă de discernămînt, i-au permis autorului ca din numeroasele lucrări experimentale în acest domeniu al coroziunii metalelor, destul de variate ca metode şi conţinut, să elaboreze o carte de o mare utilitate practică şi ştiinţifică, inginerilor din industria constructoare de maşini, industria chimică şi altele, precum şi cercetătorilor ştiinţific preocupaţi de probleme de coroziunea metalelor.

Şt. Zămîrcă

JÁNOS SÖVEGYARTÖ, *Materiale refractare din industria siderurgică*. Ed. Acad. de Ştiinţe, Budapesta, 1960, 247 p.

Tratatul cu titlul de mai sus a apărut recent în colecţia *Enciclopedia siderurgiei* vol. III/2. Binecunoscutul refractarist cand. în ştiinţe Sövegyartö a reuşit ca prin originalitatea planului după care dezvoltă cartea sa, prin nivelul ştiinţific şi noutatea materialului, să pre-

zinte inginerilor siderurgi acele aspecte ale problemelor refractarelor care îi interesează direct, şi anume, în primul rînd, cunoaşterea performanţelor indicilor calitativi şi, în al doilea rînd domeniul de utilizare a refractarelor în construcţia furnalelor şi agregatelor termice din industria siderurgiei.

Tratatul se dezvoltă în 6 capitole şi anume :

Capitolul 1. *Refractarele superaluminoase* (20 p.) tratează materiile prime naturale, alumina calcinată, cu indicarea indicilor calitativi a diferitelor sortimente de refractare : silimanitice, mulitice, zicron-mulitice, cordindonice, zircon-corindonice etc.

Capitolul 2. *Refractarele bazice* (100 p.) tratează materiile prime magnezita naturală şi înnobilarea ei, magnezita fabricată industrial din apă de mare, din dolomită etc., clincherul magnezitic şi proprietăţile acestuia în funcţie de compoziţie, dînd metode de calcul a compoziţiei fazale. De asemenea, prezintă alte materii prime : serpentinele, olivinele, dunitele, cromitele, dolomitele, dîndu-se criteriile de aprecierea lor în funcţie de compoziţia chimică ; tehnologia refractarelor magnezite, forsterite, dolomite, după variantele practicate în industria ungară. Deosebit de interesant sînt tratate refractarele bazice întărite la rece.

Capitolele 3 şi 4. *Refractarele de carbură siliciu, grafit şi cărbune* (6 p.) în care se dau pe scurt schemele tehnologice şi indicii calitativi a acestor produse.

Capitolul 5. *Refractarele speciale din oxizi rari* (15 p.) se dau indicaţii asupra procedeelor de fabricare şi indicii calitativi ai refractarelor de corindon sinterizat, de spineli, de oxid de beriliu, de oxid de zicron, de silicat de zircon, de oxid de toriu.

Capitolul 6. *Materialele refractare aplicate în construcţia agregatelor termice din siderurgie* (100 p.) este un capitol larg şi documentat dezvoltat. Se tratează pe rînd fiecare agregat termic : cuptoarele pentru concentrarea minereurilor feruginoase, furnalele înalte, preîncălzitoarele de aer (Cowper), bazinele de omogenizarea fontei topite, oalele- rigolele- orificiile, cuptoarele Siemens-Martin, cuptoarele electrice cu arc şi inducţie, convertizoarele în industria oţelului, refractarele pentru turnarea oţelului, oalele de turnare, orificiile, dopurile, tijele, refractarele pentru cocserie şi agregatele energetice din siderurgie etc. expunîndu-se tipurile constructive ale fiecărui agregat, modul de înzidire, tipurile şi formatele refractarele folosite, sortimentele utilizate la fiecare poziţie, indicii de calitate pentru refractarele fiecărei poziţii după standardele din diferitele ţări, comportarea în funcţie de productivitatea agregatului respectiv ; se analizează comparativ rezultatele obţinute cu diferitele soluţii practice după datele statistice din diferite ţări.

Problemele de utilizare a refractarelor în siderurgie sînt ilustrate în mod deosebit, arătînd concepţia clasică şi concepţiile cele mai noi ale tehnicii moderne. Este remarcabil felul cum autorul introduce pe cititor în mod logic şi armonios în cunoaşterea agregatelor termice, făcîndu-l să înţeleagă în primul rînd, care sînt solicitările termice şi chimice ale fiecăreia din părţile constructive ale acestora ; de la aceste premise se trece la discutarea condiţiilor de calitate care trebuie să le îndeplinească materialul refractar pentru fiecare din părţile constructive ale agregatului respectiv ; de aici se discută soluţiile practicate şi rezultatele obţinute. Se scoate în evidenţă că materialele refractare utilizate în fiecare poziţie a construcţiei unui agregat termic, trebuie să îndeplinească proprietăţile corespunzătoare solicitărilor. Această concepţie este urmărită pas cu pas, de la agregat la agregat şi este documentată cu experienţa proprie a autorului, cît şi prin folosirea largă a experienţei din toate ţările. Această concepţie ştiinţifică în tratarea materialelor refractare, a condus pe autor să dea nivelul înalt al cărţii sale. Este, de asemenea, de remarcat că autorul a reuşit să dozeze just aspectele teoretic-ştiinţifice, cu aspectele practice, aspectele tehnologice cu aspectele de utilizare a refractarelor în siderurgie.

Prin prezentarea experienței industriale din R. P. Ungară privind fabricarea și utilizarea refractarelor în siderurgie, completată cu un vast material documentar din experiența altor țări industriale, autorul reușește să tragă concluzii juste și să dea în același timp orientarea de perspectivă în dezvoltarea viitoare a problemelor legate de refractare pentru siderugie. Forma de prezentare este originală și ușor de urmărit.

Cu apariția acestei cărți, literatura tehnică de specialitate se îmbogățește cu o lucrare originală foarte utilă, în special pentru inginerii și tehnicienii siderurgiști pentru nevoile cărora cartea este scrisă ; o recomandăm elogios celor care sînt preocupați de găsirea soluțiilor pentru aplicarea tehnicii noi înaintate.

Șerban Solacolu

A. AVRAMESCU, V. CÎNDEA, *Introducere în documentarea științifică*. Ed. Acad. R.P.R., București, 1960, 519 p.

Sarcinile mărețe ce stau în fața oamenilor de știință din țara noastră de a introduce pe scară largă tehnica nouă cer o muncă asiduă de cercetare științifică. Cercetarea științifică nu poate fi concepută fără o documentare completă. Nu se poate ataca nici o problemă nouă fără să se fi cunoscut în profunzime tot ce s-a realizat în această direcție atît în țară, cît și în străinătate.

Dacă literatura de specialitate abundă în lucrări valoroase pentru toate domeniile științelor, pentru documentarea științifică, factorul comun la toate ramurile științei, nu s-au consacrat decît cîteva lucrări și acestea cu un cîmp destul de limitat. Puținele lucrări existente sînt sumare, în general incomplete și adresate persoanelor ce se ocupă cu documentarea și nu celor ce sînt beneficiari ai acestei documentări științifice.

În aceste condiții apariția lucrării *Introducere în documentarea științifică* vine să umple o lacună serioasă a literaturii științifice mondiale,

Faptul că această lucrare apare într-un moment cînd în literatura mondială se simte lipsa unei asemenea lucrări, constituie un merit incontestabil al științei romînești.

Autorii bine documentați și cu experiență bogată în această problemă, au reușit să îmbrățișeze în mod sistematic și amănunțit toate aspectele documentării. Adresîndu-se în primul rînd beneficiarilor documentării, cercetători, ingineri, tehnicieni, medici etc. care apelează în mod curent la serviciile documentării științifice și tehnice, lucrarea cuprinzînd organizarea și metodele acestei activități, va aduce un ajutor prețios la progresul științific, tehnic și cultural din țara noastră. Tratînd problema din toate punctele de vedere, *Introducerea în documentarea științifică* constituie un prețios îndreptar și pentru cei ce se ocupă cu documentarea propriu-zisă, documentaliști, bibliotecari, bibliografi etc.

Materialul amplu prezintă cititorului în 4 capitole fazele documentării în ordinea în care ele vor fi parcurse de cel ce face documentarea pentru o cercetare științifică, un studiu tehnic etc.

În capitolul 1 se subliniază *rolul și importanța documentării*. După o scurtă introducere se arată locul ce-l ocupă documentarea în cercetarea științifică și tehnică. Evoluția documentării de la perioada informării individuale și pînă la organizarea actuală a documentării trecînd prin toate etapele caracteristice acestui proces sînt cuprinse sistematic în acest capitol. De remarcat paragraful despre organizarea actuală a documentării ce cuprinde o privire de ansamblu asupra sistemului de organizare a documentării din toată lumea.

Sursele generale de documentare ocupă volumul c apitolului 2. Indicînd sursele generale de care dispune informarea ştiinţifică sau tehnică autorii arată metodele şi ordinea în care se vor folosi aceste surse pentru obţinerea unei documentaţii cît mai complete în problema cercetată. După o scurtă introducere şi clasificare se descriu pe larg munca şi organizarea îndrumătorilor în informare şi documentare, a organismelor de documentare, a colecţiilor precum şi a producătorilor şi difuzorilor de informaţii şi documente. Interesant şi util este paragraful ce arată cum se organizează şi amenajează cabinetul de lucru al cercetătorului.

Capitolul 3 şi cel mai vast din toată lucrarea, intitulat *documente*, cuprinde totalitatea izvoarelor de documentare. Un merit deosebit al autorilor este de a fi prezentat în mod sistematic cu o succesiune logică varietatea impresionantă a surselor de cunoştinţe. După o scurtă prezentare a criteriilor de clasificare se trec în revistă toate categoriile de documente, indicîndu-se în cazul fiecărei categorii domeniul cunoaşterii căreia îi furnizează informaţii. Pentru a familiariza totuşi pe cercetător cu criteriul unei selecţii de fond a documentelor, clasificarea lor după conţinut potrivit celor mai răspîndite sisteme aplicate astăzi în lume a fost prezentată aparte, într-un paragraf introductiv.

În ansamblu, toate documentele sînt prezentate în forma, conţinutul şi valoarea lor informativă, cu detalii privind cunoaşterea, depistarea şi procurarea lor.

Capitolul 4, ultimul de altfel, tratează fazele documentării. Cunoscînd din capitolele precedente sursele şi documentele necesare fazei de documentare, cititorului i se prezintă modul de utilizare a acestor cunoştinţe pentru rezolvarea problemelor sale de cercetare, studii, proiectare etc.

Capitolul de faţă prezintă numai indicaţiile de ordin general. Metodele documentării în domenii speciale ale ştiinţei şi tehnicii formează obiectul unor manuale speciale pentru fiecare ramură în parte. Totuşi, valoarea acestui capitol atît pentru aspectul general cît şi pentru fiecare domeniu de aplicaţie este fundamental. Cunoştinţele prezentate sînt absolut indispensabile cercetătorului ştiinţific şi de un folos deosebit tuturor celor ce folosesc documentarea în activitatea lor. În afara indicaţiilor privind modul de culegere sistematică a informaţiilor se dau şi unele îndrumări de tehnică a muncii intelectuale caracteristice fazei de examinare şi studiu a izvoarelor şi de înregistrare a informaţiilor obţinute.

La sfîrşit se află 8 anexe care cuprind tabele cu sursele de documentare şi informare (centre, arhive, biblioteci, muzee etc. şi sursele bibliografice mai importante).

În ansamblu, lucrarea este bogat ilustrată cuprinzînd numeroase figuri şi tablouri într-o execuţie grafică corespunzătoare.

În încheiere, putem aprecia cartea drept o lucrare de valoare internaţională remarcabilă, convinşi fiind că suscită un interes deosebit atît la cercetătorii din R.P.R. cît şi la cei de peste hotare. Locul ei este în biblioteca fiecărui cercetător, a fiecărui institut ştiinţific, a fiecărui cabinet tehnic.

A. Kathrein

PUBLICAŢII PRIMITE LA REDACŢIE DIN ALTE ŢĂRI PRIN SCHIMB DIRECT

(în continuarea listei publicate în Studii şi cercetări de metalurgie, 1960, nr. 3)

U.R.S.S.

Kiivskii ordena Lenina derjavnii universitet im. T. G. Sevcenko — Kiev
1. Naukovii şcioricinik, Himicinii fakultet
2. Naukovii şcioricinik, Fizicinii fakultet
3. Naukonii şcioricinik, Radiofizicinii fakultet
4. Naukovii şcioricinik, Mehaniko, Mat. Fakultet

ARGENTINA

Anales (Sociedad Cientifica Argentina) — Buenos Aires

BRAZILIA

ABM NOTICIARIO (Noticiário das atividades tecnicas e socias da Associação Brasileira de Metais) — São Paulo

CHILE

Boletin de la Sociedad Chilena de Quimica
Revista de Ingenieria Quimica
Anales de la Faculdad de Ciencias Fisicas y Matematicas — Concepción

DANEMARCA

Acta Polytechnica Scandinavica — Danish Contribution — Copenhaga

FRANŢA

La Métallurgie et la Construction Mécanique — Paris

REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

Mitteilungen aus dem Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft A. G. — Frankfurt a/M
Metallgesellschaft, Mitteilungen aus dem Arbeitsbereich „ „
Giesserei — Düsseldorf

INDIA

Transactions of the Indian Institute of Metals — Calcutta

INDONESIA

Indonesian Abstracts (Council for Science) — Djakarta

JAPONIA

Japanese Periodicals Index — Tokyo
Report of the Institute of Industrial Science — Tokyo

LUXEMBOURG

Revue Technique Luxembourgeoise — Luxembourg

PORTUGALIA

Publicaţiile (neperiodice) ale departamentului de mine şi geologie (Ministerio da Economia) — Lisabona

S.U.A.

American Scientist — Princeton

7 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

KAT

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

3

ANUL VI

1961

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

3
ANUL VI
1961

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — *redactor responsabil*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; L. SOFRONI; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

1823

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VI, nr. 3 1961

SUMAR

METALURGIE FIZICĂ Pag.

O. BAKALÍKOVÁ şi A. MAŠIN, Influenţa tratamentului mecanic premergător şlefuirii metalografice asupra formării martensitei superficiale 259

N. DRĂGAN, Observaţii asupra descompunerii izoterme a austenitei în oţelurile aliate cu Cr, Si şi Mn, în domeniul superior al intervalului intermediar . . 269

ST. ZĂMÎRCĂ, A. KATHREIN, P. ILIESCU şi C. RIZESCU, Comportarea la coroziune a pieselor din fontă cenuşie cu suduri 293

METALURGIE EXTRACTIVĂ

C. CLEPER, Obţinerea bismutului de înaltă puritate din bismut tehnic indigen, în vederea utilizării sale la prepararea unor aliaje cu proprietăţi semiconductoare 305

MINEREURI, MATERIALE AUXILIARE ŞI PREPARAREA MINEREURILOR

AL. BRANISKI, A. KATHREIN, C. ST. IONESCU şi S. FRUCHTER, Transformările şi reacţiile hidroxidului de magneziu marin cu diferiţi mineralizatori-fondanţi în timpul arderii de deshidratare şi sinterizare 315

GH. A. VANCI, Contribuţii la valorificarea prin cianurare a piritelor aurifere bogate 341

RECENZII 345

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VI, nº 3 1961

SOMMAIRE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

Page

O. BAKALÍKOVÁ et A. MAŠIN, Influence du traitement mécanique, qui précède le polissage métallographique, sur la formation de la martensite superficielle 259

N. DRĂGAN, Observations sur la décomposition isotherme de l'austénite des aciers alliés au Cr, au Si et au Mn, dans le domaine supérieur de l'intervalle intermédiaire 269

ST. ZĂMÎRCĂ, A. KATHREIN, P. ILIESCU et C. RIZESCU, Comportement à la corrosion des pièces en fonte grise ayant des soudures 293

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

C. CLEPER, Obtention de bismuth d'une grande pureté à partir du bismuth ordinaire indigène, en vue de son utilisation pour la préparation d'alliages à propriétés semi-conductrices 305

MINERAIS, MATÉRIAUX AUXILIAIRES ET PRÉPARATION DES MINERAIS

AL. BRANISKI, A. KATHREIN, C. ST. IONESCU et S. FRUCHTER, Transformations et réactions de l'hydroxyde de magnésium marin en présence de différents minéralisateurs-fondants pendant sa calcination et son frittage 315

GH. A. VANCI, Contributions à la valorisation par cyanuration des pyrites aurifères riches 341

COMPTES RENDUS 345

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VI, № 3 1961

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Стр.

О. БАКАЛИКОВА и А. МАСИН, Влияние предварительной механической обработки перед шлифовкой микрошлифов на образование поверхностного мартенсита 259

Н. ДРЭГАН, Замечания по изотермическому распаду аустенита в сталях легированных Cr, Mn и Si в верхней части промежуточного интервала 269

Ш. ЗАМЫРКЭ, А. КАТРЕЙН, П. ИЛИЕСКУ и К. РИЗЕСКУ, Коррозионная стойкость деталей из серого чугуна со сварными соединениями 293

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

А. КЛЕПЕР, Получение высокоочищенного висмута из отечественного промышленного висмута с целью его применения для приготовления сплавов с полупроводниковыми свойствами 305

РУДЫ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ РУД

А. БРАНИСКИ, А. КАТРЕЙН, К. Ш. ИОНЕСКУ и С. ФРУХТЕР, Преобразования и реакции гидроокиси морского магния (морской магнезий) с различными минерализаторами — флюксами во время обезвоживающего обжига и синтетизации 315

Г. А. ВАНЧИ, Эксплуатация богатых золотосодержащих пиритов путем цианирования 341

РЕЦЕНЗИИ 345

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

INFLUENȚA TRATAMENTULUI MECANIC PREMERGĂTOR ȘLEFUIRII METALOGRAFICE ASUPRA FORMĂRII MARTENSITEI SUPERFICIALE

DE

O.BAKALÍKOVÁ *) și A. MAŠIN **)

1. INTRODUCERE

Martensita superficială se formează la probele metalografice ale aliajelor austenitice metastabile [1], [2], [3], [4].

Conform lucrării [1] pentru formarea martensitei superficiale sînt răspunzători următorii factori de bază;

1. Neomogenitatea chimică a aliajului;
2. Procesele care se petrec în timpul șlefuirii;
3. Orientarea rețelelor cristaline ale cristalitelor în raport cu planul de șlefuire.

În lucrările [5], [6] s-a urmărit influența presiunii simple (de comprimare), a temperaturii înalte și joase (negative), a tratamentului termic înaintea preparării probei și a influenței șlefuirii metalografice ***) asupra formării martensitei superficiale. Din rezultatele acestor experiențe reiese că nici presiunea simplă, nici temperatura pînă la 1200°C sau — 193°C nu produc formarea martensitei superficiale.

În schimb, șlefuirea metalografică în concordanță cu lucrarea [1] provoacă formarea martensitei superficiale, iar experiența efectuată în lucrarea [5] demonstrează fără discuție, că șlefuirea metalografică este una din cauzele principale a formării martensitei superficiale. În lucrarea [6] s-a urmărit influența tratamentului termic premergător șlefuirii metalografice asupra formării martensitei superficiale și s-a arătat, că această

*) Institutul de cercetări pentru electrotehnica vidului, Praga.

**) Laboratorul de fizică al Institutului de cercetări de telecomunicație, al Ministerului de telecomunicație, Praga.

***) Prin expresia *șlefuire metalografică* se înțelege șlefuirea pe hîrtie de șlefuit sau pe șaibe de șlefuit corespunzătoare mașinii automate de șlefuit în vederea confecționării șlifurilor metalografice obișnuite.

prelucrare se manifestă prin influenţarea neomogenităţii chimice a aliajelor, care pe lîngă şlefuirea metalografică este un factor determinant la formarea martensitei superficiale.

Suprafaţa de şlefuit se face plană, deseori prin prelucrarea mecanică, pilire, strunjire, rectificare, frezare şi altele.

După cum s-a demonstrat cu ajutorul razelor röntgen şi electronice, precum şi prin examinări metalografice, se formează în timpul acestor operaţiuni un strat pe suprafaţa probei, deformat plastic, a cărui grosime are valori diferite.

Samuels şi Wallwork [7] arată că grosimea maximă a stratului deformat obţinut prin pilire şi strunjire, este de aproximativ 45 μ prin şlefuire pe discul de postav circa 12 μ, iar prin şlefuirea plană mecanică cu maşina 35 μ. Aceste valori au fost determinate de autorii de mai sus pentru un oţel austenitic metastabil (oţel cromnichel 18/8), deci pentru aliaje de acelaşi fel ca acelea la care s-a descoperit martensita superficială.

Prin tratamentul mecanic al suprafeţei, se produce în stratul superficial al materialului încă înaintea preparării probei metalografice, o deformare plastică de o adîncime relativ mare.

De aceea se pune întrebarea, cum influenţează această deformare în cazul afirmativ, apariţia martensitei superficiale. Conţinutul lucrării de faţă este un răspuns al acestei întrebări.

2. EXECUTAREA ÎNCERCĂRILOR

a. MATERIALUL CERCETAT ŞI PREGĂTIREA PROBELOR

Pentru încercări s-au folosit benzi de Kovar cu următoarea compoziţie chimică:

27% Ni, 18,3% Co, 0,3% Mn, 0,065% Mg; 0,02% C, rest fier.

Tendinţa acestui aliaj pentru formarea martensitei superficiale a fost arătată în lucrarea [6] (aliaj A).

Probele cu o grosime de 1,2 mm, 4 mm lăţime şi 50 mm lungime înainte de toate au fost recoapte în vid la temperatura de 1000°C timp de 90 minute şi răcite încet în cuptor.

După aceasta probele s-au îndoit la mijloc în aşa fel încît cele două laturi să formeze un unghi drept, şi au fost înglobate în răşină sintetică astfel încît unul din capete să nu fie complet acoperit pentru a putea fi folosit drept contact în timpul şlefuirii electrolitice.

Suprafeţele probelor — în grupuri de cîte 3 — au fost prelucrate mecanic în mod diferit:

a) pilite; *b*) şlefuite plan grob; *c*) pe postav de Alaxit; *d*) pe hîrtie abrazivă marca Schröder cu o granulaţie 1/0; *e*) granulaţie 4/0; *f*) pe hîrtie de şlefuit de aceeaşi marcă în granulaţie mai fină (400) şi *g*) pe hîrtie de şlefuit marca Durex granulaţie 600.

După această prelucrare, toate probele au fost şlefuite concomitent (în serie de cîte 3) cu o maşină de şlefuit semiautomată şi lustruite pe o şaibă de catifea cu Spinellin în suspensie apoasă.

Procedeul de șlefuire întrebuințat a fost exact același ca și în lucrările [1], [5].

Formarea martensitei superficiale a fost cercetată cu microscopul metalografic după atacul cu o soluție de 20 cm^3 HCl, 10 cm^3 HNO_3 și 2 g $CuCl_2$.

b. ÎNDEPĂRTAREA PRIN LUSTRUIRE A MARTENSITEI SUPERFICIALE

Pentru determinarea martensitei formate pe suprafața diferitelor probe s-au îndepărtat straturi subțiri de pe suprafața eșantionului prin lustruire ; timpul necesar pentru îndepărtarea unui strat de metal a fost cronometrat, iar adîncimea stratului s-a determinat microscopic. Lustruirea s-a efectuat cu ajutorul aparatului de lustruire electrolitică tip Fa Zeiss, care permitea cercetarea microscopică a locului polizat în timpul lustruirii și astfel și dispariția martensitei prin lustruire.

Ca electrolit s-a întrebuințat un amestec de 266 ml CH_3COOH, 58 g CrO_3 și 14 ml apă distilată.

Parametri curentului întrebuințat au fost 20 V și 135 mA. Procedeul de lustruire (egal pentru toate probele) a fost următorul : proba a fost apăsată cu suprafața de șlefuit pe deschizătura circulară a aparatului de lustruit electrolitic, prin care după comutarea curentului electric și punerea în funcțiune a pompei de recirculare, circula electrolitul. Capătul neînglobat în masa suport al probei servea pentru întinderea circuitului electric.

Dispariția martensitei superficiale, cu creșterea adîncimii stratului polizat s-a urmărit cu obiectivul, iar durata polizării s-a măsurat cu cronometrul.

Întrucît electrolitul folosit a fost prea închis la culoare și netransparent, porțiunea polizată nu a putut fi examinată neîntrerupt. Datorită acestui fapt procesul de polizare a fost întrerupt pentru control și din nou continuat pînă la dispariția martensitei superficiale. La început întreruperea s-a făcut la interval de 30 s, iar spre sfîrșitul polizării la interval de 15 s. Timpul pînă la momentul dispariției martensitei s-a determinat cu un cronometru.

Adîncimea stratului îndepărtat prin lustruire s-a determinat cu microscopul metalografic. Pentru aceasta s-a folosit faptul că prin polizare se îndepărtează doar o anumită parte de pe probă, restul și anume partea cea mai mare rămînea intactă. Adîncimea stratului polizat s-a determinat în raport cu planul probei rămas intact. Procedeul de măsurare a fost următorul : obiectivul s-a pus la punct pentru suprafața lustruită citindu-se gradațiunile de pe scara șurubului micrometric. După aceea obiectivul a fost adus deasupra suprafeței lustruite și din nou pus la punct citind apoi pe șurubul micrometric de reglare fină valoarea nouă. Diferența acestor două valori a dat adîncimea stratului îndepărtat de pe această porțiune în microni. Pe fiecare porțiune polizată s-au efectuat 3—6 măsurători pe puncte dispersate. Din valorile obținute s-a calculat valoarea medie.

Deoarece îndepărtarea martensitei prin polizare superficială nu are loc la toate granulele deodată, cum s-a arătat în lucrarea [1], s-a fixat mai întîi momentul la care martensita superficială a dispărut la primele cristale şi apoi momentul la care ea a dispărut pe întreaga suprafaţă, desigur pînă la unele resturi neglijabile. Stadiul mai sus menţionat al dispariţiei martensitei superficiale în primele cristale rezultă din compararea figurii 2 cu figura 1, care arată starea iniţială înainte de polizare. Îndepărtarea totală a martensitei superficiale este arătată în figura 3. Ca semn de marcare serveşte acul mare de martensită situat în partea inferioară în dreapta figurilor precum şi acele martensitice de la marginile cristalelor maclate din centru.

c. DETERMINAREA ADÎNCIMII DEFORMĂRII ELASTICE ŞI A SFĂRÎMĂRII CRISTALELOR DE AUSTENITĂ

Pentru determinarea adîncimii de sfărîmare a cristalitelor în stratul superficial al probei, prin deformare plastică şi pentru determinarea deformării elastice s-a folosit analiza cu raze Röntgen.

Sfărîmarea şi deformarea elastică a fost constatată din aspectul punctelor individuale de interferenţă de pe röntgenografii. S-a pornit pentru aceasta de la faptul [8] că sfărîmarea cristalitelor în blocuri mai mici se evidenţiază atît prin creşterea numărului de puncte de interferenţă o dată cu formarea de alte blocuri noi şi în consecinţă de noi urme corespunzătoare pe röntgenografii, cît şi prin unirea punctelor de interferenţă care la un grad înalt de sfărîmare pot forma un inel de difracţie continuu (fig. 4—7). Stării materialului netransformat îi corespunde atunci prezenţa unor puncte de interferenţă pronunţate (fig. 7), care din cauza deformării elastice se lăţesc simţitor (fig. 8).

Deoarece în cazul nostru se examinează straturile cele mai sfărîmate şi deformate de la suprafaţă în direcţia materialului nedeformat (adică a materialului care nu a fost efectuat de polizare şi prelucrarea premergătoare), schimbările de pe clişeele röntgenografice după polizare se vor prezenta ca o trecere de la un inel aproape continuu la puncte de interferenţă precise, clar separate (fig. 4—8).

Studiul röntgenografic a fost urmărit în acelaşi timp la toate probele la care s-a efectuat cercetarea metalografică, cu deosebirea că s-a continuat cu dizolvarea electrolitică prin polizare şi după dispariţia martensitei superficiale pînă în momentul la care au apărut pe fotografiile röntgenografice puncte de interferenţă clare. Röntgenografic s-a studiat starea materialului în momentul dispariţiei martensitei superficiale la primele cristale, în momentul dispariţiei în toate cristalele şi apoi, după aproximativ 5—10 μ. Stratul îndepărtat prin polizare s-a măsurat la sfîrşit tot după metoda arătată mai sus.

Razele röntgen se dirijau totdeauna pe locul cu o cantitate redusă de martensită superficială, pentru ca austenita să ia parte cît mai mult la difracţie. S-a folosit un tub Röntgen cu anod de fier la tensiunea

Fig. 1. — Aspectul microstructural al probei în stare inițială înainte de dizolvare prin polizare electrolitică (mărire inițială 200 ×).

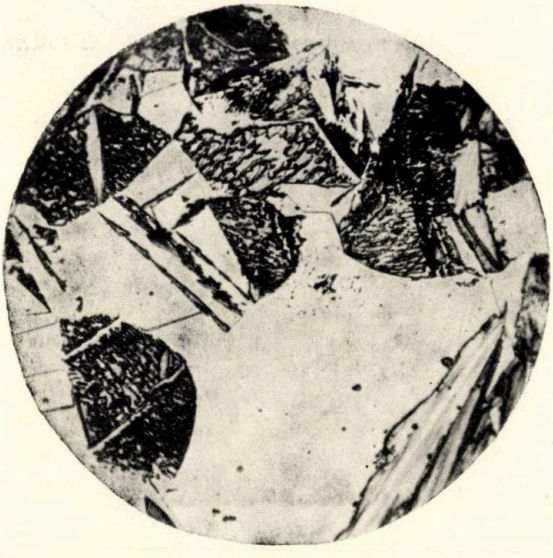


Fig. 2. — Dispariția martensitei superficiale în primele cristale (mărire inițială 200 ×).

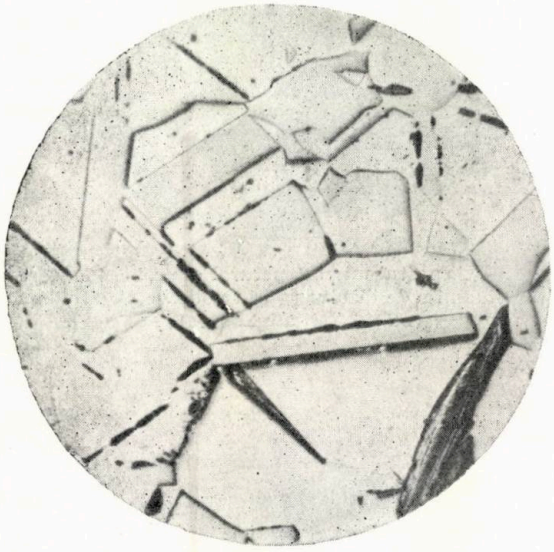


Fig. 3. — Dispariţia martensitei superficiale pe toată suprafaţa, respectiv pînă la resturi minime (mărire iniţială 200 ×).

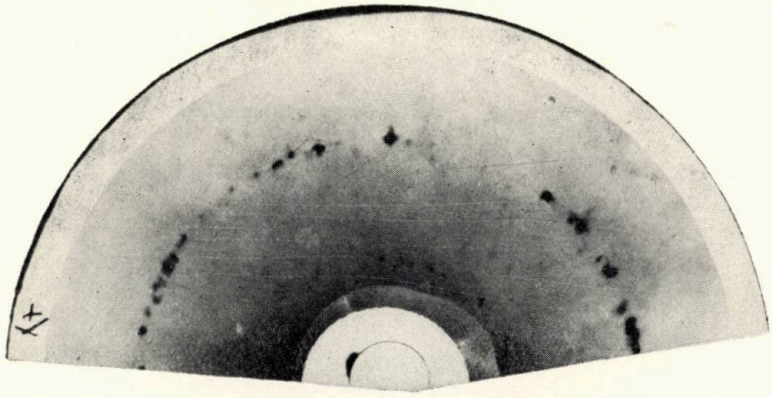


Fig. 4. — Röntgenografia probei cu martensită superficială complet îndepărtată prin polizare.

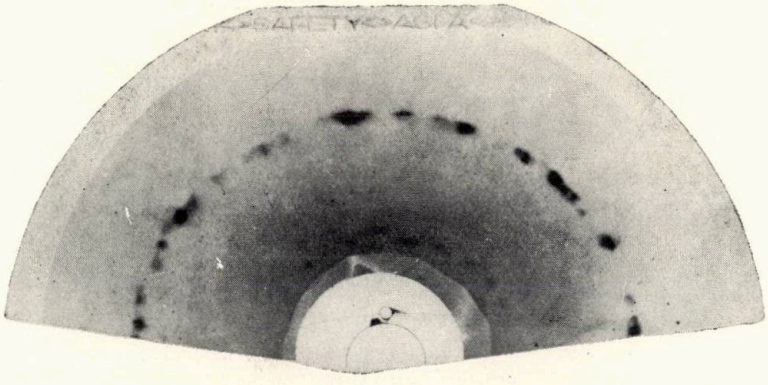


Fig. 5. — Röntgenografia probei cu martensita de suprafaţă îndepărtată în primele cristale.

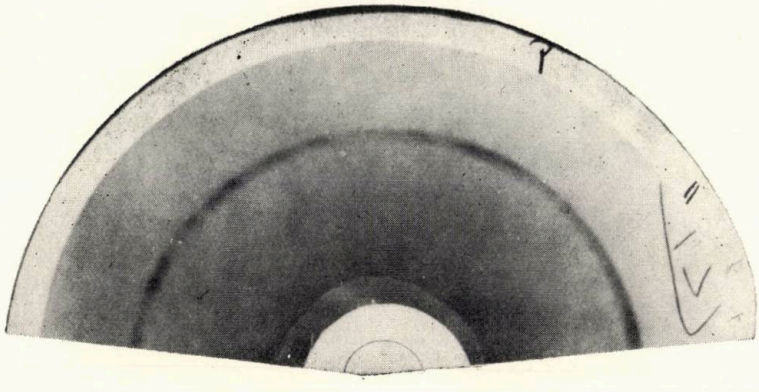


Fig. 6. — Röntgenografia suprafeţei probei nepolizată electrolitic.

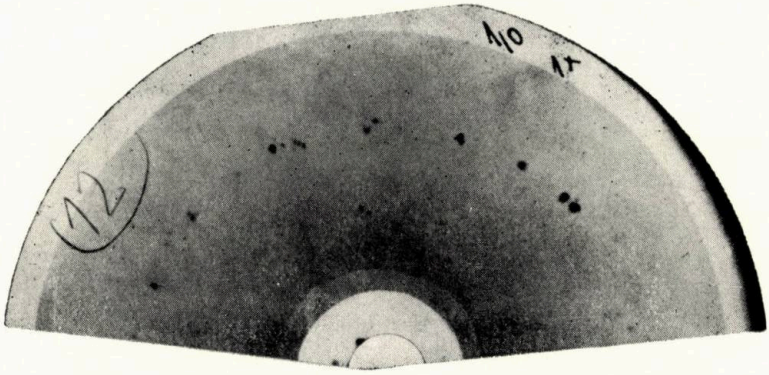


Fig. 7. — Röntgenografia probei de material iniţial neşlefuit.

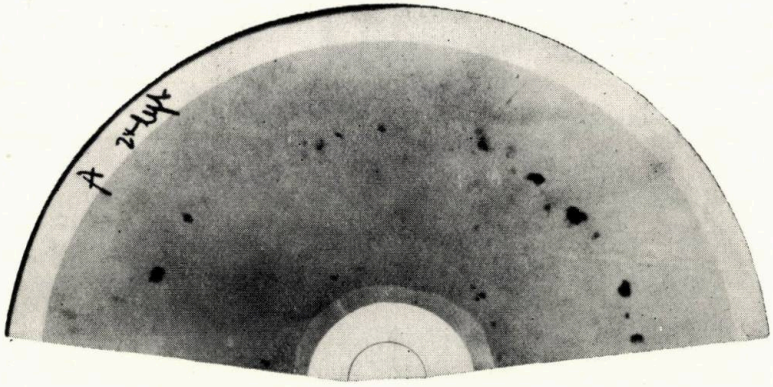


Fig. 8. — Röntgenografia regiunii cu cristalite deformate elastic.

de 30 kV şi 20 mA ; radiaţia a fost trecută printr-un filtru de mangan. Radiografiile s-au efectuat după metoda radiaţiei inverse pe un film imobil. S-a urmărit planul (400).

3. REZULTATELE DETERMINĂRILOR

Rezultatele determinărilor făcute sînt arătate în tabela 1. Pentru comparare sînt indicate şi valorile adîncimilor determinate de S a m u e l s şi W a l l w o r k, pentru metodele corespunzătoare de tratare premergătoare menţionate în articolul [7].

4. DISCUTAREA REZULTATELOR

După cum reiese din tabela 1, adîncimea martensitei superficiale este aproximativ egală la toate probele, indiferent de tratarea premergătoare polizării metalografice. De aici rezultă clar că *formarea martensitei superficiale nu este influenţată vizibil de prelucrarea mecanică înainte de polizarea metalografică.* Deoarece această tratare premergătoare este de fapt acompaniată de o deformare plastică (sfărîmarea cristalitelor), rezultă din această concluzie că deformarea plastică, care ia naştere la tratarea premergătoare, nu poate provoca formarea martensitei de suprafaţă, la fel ca la deformarea plastică prin simplă comprimare-presiune sau ciocănire [5].

Deoarece la toate probele polizarea metalografică a fost absolut aceeaşi, iar tratamentul mecanic premergător diferind de la caz la caz, cauza formării martensitei superficiale de aceeaşi grosime în toate probele, rezidă, în concordanţă cu lucrarea [9], în această şlefuire metalografică şi în fenomenele şi transformările care o însoţesc, ca de exemplu formarea unei anumite mărimi de blocuri cristaline, torsionarea blocurilor, formarea maclelor etc.

Să observăm acum adîncimea martensitei de suprafaţă şi relaţia cu adîncimea stratului sfărîmat al cristalitelor şi deformarea elastică, care a fost determinată prin examinare roentgenografică. Din compararea rubricilor VII şi IX a tabelei 1 vedem că adîncimea sfărîmării cristalitelor în stratul de suprafaţă coincide cu adîncimea martensitei superficiale. Stratul de deformare elastică (rubrica X în tabela 1) ajunge totuşi la adîncimi mult mai mari şi martensita superficială nu mai este în nici o legătură cu acesta. Concordanţa celor două adîncimi apare acceptabilă ţinînd seama de rezultatele cercetărilor cu ajutorul microscopului electronic [9] *).

Din aceste rezultate se poate admite că particulele de martensită superficială sînt de fapt blocuri de cristale, care s-au format prin sfărîmarea cristalitelor la şlefuire şi care s-au transformat în martensită. În cazul acesta adîncimea sfărîmării trebuie să coincidă bineînţeles cu aceea a martensitei superficiale.

*) În această lucrare s-au greşit la tipărire datele privitoare la mărire. Citeşte 5000 × în loc de 500 ×.

Tabela I

Rezultatele cercetărilor efectuate

Nr. curent (totdeauna 3 probe împreună)	Felul prelucrării înainte de şlefuirea metalografică	Adîncimea deformării plastice după Samuels şi Wallwork în μ	Adîncimea martensitei superficiale (determinată prin îndepărtare prin polizare)					Adîncimea sfărîmării cristalitelor în μ	Adîncimea deformării elastice în μ
			durata necesară de îndepărtare prin polizare (în primele cristale)	adîncimea corespunzătoare duratei în μ	durata necesară de îndepărtare prin polizare a martensitei de suprafaţă în toate cristalele	adîncimea corespunzătoare duratei în μ	Rest		
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	pilit	46	2′30″	10	3′35″	16	urme	25 (35) *)	160
2	mecanic şlefuit plan	35	2′40″	11	3′45″	17	—	21 (28) *)	120
3	şlefuit cu pînză de Aloxit Sidor 220	12	2′30″	10	3′45″	17	—	18	80
4	şlefuit cu hîrtie de şlefuit Schröder granulaţie 1/0	5	2′30″	10	3′30″	15	urme	17	85
5	şlefuit cu hîrtie de şlefuit Schröder gran. 4/0	4	2′40″	11	3′45″	17	urme	16	70
6	şlefuit cu hîrtie de corindon Schröder gran. 400	2,5	2′30″	10	3′45″	17	—	19	65
7	şlefuit cu hîrtie de corindon Durex 600	2,2	2′30″	10	3′30″	15	urme	18	70

*) Deformarea plastică evidentă atinge valoarea din paranteză.

Adîncimea deformării plastice la probe pilite și șlefuite plan este la cercetările noastre ceva mai mică decît indică Samuels și Wallwork [7] pentru această metodă de prelucrare ; în celelalte cazuri aceste valori sînt totuși ceva mai mari. Cauza poate să conste în faptul că probele au fost șlefuite metalografic mai departe după prelucrare.

La această șlefuire a probelor mai sus menționate s-a îndepărtat prin șlefuire o parte din stratul deformat mai înainte și rezultă deci o reducere în comparație cu valorile găsite de Samuels și Wallwork.

La probele șlefuite cu hîrtie de șlefuit și postav de aloxit (rubrica III—VII din tabela 1) are loc, după Samuels și Wallwork (vezi rubrica III), numai o deformare relativ mică, de ordinul a cîțiva microni adîncime. Această adîncime dispare ulterior ușor prin șlefuire metalografică, astfel că aceste probe nu mai corespund cu acelea cu o prelucrare premergătoare, iar prin aceasta ele capătă valori mai mari față de acelea găsite de Samuels și Wallwork.

Această adîncime este mai mare în comparație cu valorile lui Lihl și Meyer [10] pentru fier șlefuit (valori obținute prin șlefuire umedă) și se apropie de valorile găsite de aceiași autori pentru cupru șlefuit.

Acest fapt trebuie să-l atribuim constituției diferite a structurii cristalografice ale fierului alfa și gama. Fierul alfa, pentru care Lihl și Meyer au găsit valorile arătate, are o rețea cubică cu volumul centrat. În cazul nostru avem însă de a face cu austenită, care are o rețea cubică cu fețe centrate. Același edificiu atomic al rețelei cristalografice îl are și cuprul de aceea noi putem admite că există probabil un mecanism de deformare cu fenomenele lui însoțitoare asemănător : ca alunecare prin rotație, formare de macle și altele. Din acest motiv valorile stratului deformat sînt mai aproape de cele ale cuprului decît de ale fierului alfa.

Primită la redacție la data de 4 aprilie 1961.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПЕРЕД ШЛИФОВКОЙ МИКРОШЛИФОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО МАРТЕНСИТА

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе доказываетя, что предварительная механическая обработка перед шлифовкой микрошлифов не имеет существенного влияния на образование поверхностного мартенсита.

Установлено, что глубина разрушения кристаллов в поверхностном слое соответствует глубине поверхностного мартенсита и это полностью совпадает с результатами, полученными при помощи электрон-

ного микроскопа, по которым частицы поверхностного мартенсита идентичны с группами кристаллов, получающихся в результате разрушения кристаллов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микроструктура образца в исходном состоянии перед растворением путем электролитической полировки (первоначальное увеличение × 200).

Рис. 2. — Исчезновение поверхностного мартенсита в первых кристаллах (первоначальное увеличение × 200).

Рис. 3. — Исчезновение поверхностного мартенсита по всей поверхности, соответственно до минимального остатка (первоначальное увеличение × 200).

Рис. 4. — Рентгенограмма образца с поверхностным мартенситом, полностью удаленным путем полировки.

Рис. 5. — Рентгенограмма образца с поверхностным мартенситом, удаленным из первых кристаллов.

Рис. 6. — Рентгенограмма поверхности образца без электролитической полировки.

Рис. 7. — Рентгенограмма поверхности образца из материала без предварительной шлифовки.

Рис. 8. — Рентгенограмма зоны с эластически деформированными кристаллитами.

INFLUENCE DU TRAITEMENT MÉCANIQUE, QUI PRÉCÈDE LE POLISSAGE MÉTALLOGRAPHIQUE, SUR LA FORMATION DE LA MARTENSITE SUPERFICIELLE

RÉSUMÉ

Les auteurs démontrent que le traitement mécanique qui précède le polissage métallographique n'a pas une influence visible sur la formation de la martensite superficielle. Ils ont constaté que la profondeur du bris des cristallites dans la couche superficielle correspond à la profondeur de la martensite superficielle. Ce fait est en pleine concordance avec les résultats obtenus avec le microscope électronique, selon lesquels les particules de martensite superficielle sont identiques aux amas de cristaux résultant du bris des cristallites.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Aspect de la microstructure de l'échantillon à l'état initial, avant dissolution par polissage électrolytique (grossissement initial 200 ×).

Fig. 2. — Disparition de la martensite superficielle dans les premiers cristaux (grossissement initial 200 ×).

Fig. 3. — Disparition de la martensite superficielle sur toute la surface, respectivement jusqu'à des restes infimes (grossissement initial 200 ×),

Fig. 4. — Rœntgenographie de l'échantillon à martensite superficielle complètement supprimée par polissage.

Fig. 5. — Rœntgenographie de l'échantillon à martensite superficielle supprimée dans les premiers cristaux.

Fig. 6. — Rœntgenographie de la surface de l'échantillon non poli électrolytiquement.

Fig. 7. — Rœntgenographie de l'échantillon de matériau initialement non dégrossi.

Fig. 8. — Rœntgenographie de la région à cristallites déformées élastiquement.

BIBLIOGRAFIE

1. A. MAŠIN, O. BAKALIKOVÁ, Acta technica Acad. Sci. Hung., **26**, 403 (1959).
2. E. HANKE, O. HENKEL, *Das Gefüge „X"*. Wissenschaftliche Berichte, *64* (1953)
3. A. MAŠIN, D. TLUSTA, M. MRAZEK, Acta techn. Acad. Sci. Hung., **16**, 205 (1957).
4. A. MAŠIN, V. HAVEL, D. TLUSTA, Bull. Acad. Sci. Polon., **IV**, *5*, 181 (1957).
5. A. MAŠIN, O. BAKALIKOVÁ, Acta techn. Acad. Sci. Hung., **32**, 247 (1961).
6. О. БАКАЛИКОВА, А. МАСИН, *Физика металлов и металловедение*. **10**, 101 (1960).
7. L. E. SAMUELS, G. R. WALLWORK, J. Iron Steel Inst., **186**, *2*, 211 (1957).
8. CH. S. BARRETT, Structure of metals. Ed. a II-a. New York, 1952.
9. A. MAŠIN, J. JEZEK, O. BAKALIKOVÁ, Acta techn. Acad. Sci. Hung., **32**, 261 (1961).
10. F. LIHL, H. MEYER, Z. Metallkunde, **51**, 186 (1960).

OBSERVAȚII ASUPRA DESCOMPUNERII IZOTERME A AUSTENITEI ÎN OȚELURILE ALIATE CU Cr, Si ȘI Mn, ÎN DOMENIUL SUPERIOR AL INTERVALULUI INTERMEDIAR

DE

N. DRĂGAN

Este cunoscut faptul că la oțelurile slab sau mediu aliate cu elemente de aliere care au tendința de a crea o zonă de stabilitate a austenitei între intervalul perlitic și intervalul intermediar, descompunerea izotermă a austenitei în partea superioară a intervalului intermediar se produce atît prin transformare bainitică cît și prin transformare perlitică. Structura finală, rezultată în urma descompunerii complete a austenitei în acest domeniu de temperaturi este alcătuită dintr-un amestec de bainită, formată în primul stadiu al descompunerii, și de perlită, formată în stadiul final al descompunerii. Curba care separă transformarea bainitică de cea perlitică la diferite temperaturi de menținere izotermă în acest domeniu, se suprapune în majoritatea cazurilor peste curba extrapolată, în intervalul intermediar, a începutului transformării perlitice din intervalul perlitic. Totuși, pentru anumite oțeluri aliate, curba care separă cele două transformări este situată în stînga curbei extrapolate, și uneori prezintă o inflexiune destul de pronunțată. Astfel în lucrarea [1], Vișniakov și Olihovoi pun în evidență acest fenomen atît pentru oțeluri hipoeutectoide aliate cu Cr—Nb sau Zr, cît și pentru un oțel cu 0,4%C și aliat numai cu Cr, (2,16%). În atlasul de curbe de transformare [2] elaborat de către Max Plank Institut für Eisenforschung, sînt redate diagramele descompunerii izoterme a austenitei în care curba de separare a celor două transformări este situată la stînga curbei extrapolate, pentru mai multe oțeluri aliate cu Cr—Mn, Cr—Mn—V, Cr—Mn—Mo, și de asemenea pentru două oțeluri aliate numai cu Mn unul hipoeutectoid iar celălalt hipereutectoid. În același timp însă, în acest atlas sînt redate diagramele pentru o serie de oțeluri aliate cu Cr, Mn—Cr—V, Cr—V, Mn—Cr—Mo—V, și

de asemenea pentru oțelurile puternic aliate la care intervalul perlitic este separat de cel intermediar printr-un brîu de stabilitate mărită a austenitei, în care nu se remarcă acest fenomen. În atlasul de diagrame TTT [3] elaborat de către IRSID, deplasarea curbei de separare înspre stînga este remarcată pentru o serie de oțeluri aliate cu Cr—Si, Cr—Mn—Mo și Cr—Ni—Mo; pentru un oțel cu același conținut în C, Cr și Ni dar fără Mo, curba de separare a celor două transformări — bainitică și perlitică — nu este situată în stînga curbei extrapolate, și se suprapune peste aceasta.

Într-un studiu amănunțit asupra descompunerii izoterme în oțelurile slab aliate [4], A. Hultgren și colaboratorii săi identifică în toate oțelurile aliate cu Mo, studiate de ei, și de asemenea, într-un oțel hipereutectoid aliat cu Cr (2,91%), două tipuri de perlită. Perlita pe care o notează cu indicele 1*b* a fost obținută la temperaturi de menținere relativ joase, și se deosebește din punct de vedere morfologic de perlita 1*a*, formată la temperaturi mai ridicate. Curbele de început de formare a celor două tipuri de perlită par a fi în independență una față de cealaltă. În cadrul aceluiași studiu nu au fost însă identificate două tipuri de perlită pentru celelalte oțeluri aliate cu Cr (conținutul variind între 0,99 și 3,13%) și de asemenea nici pentru oțelurile aliate cu Si, Ni, Co, V, W și Al. În diagramele redate în acest studiu — cu excepția oțelurilor aliate cu Mo și oțelul aliat cu 2,91% Cr, pentru care curbele de început de separare a celor două tipuri de perlită nu sînt în continuare ci se interferează pe un domeniu limitat de temperaturi — curba de început de transformare perlitică, în intervalul intermediar, nu se deplasează în stînga curbei extrapolate din domeniul perlitic.

Din datele citate mai sus, referitor la oțelurile la care a fost remarcat acest fenomen, nu se poate face o apreciere asupra elementelor de aliere care favorizează deplasarea curbei de separare a celor două transformări înspre stînga, deoarece aceste date — în afara celor privitoare la Mo — sînt contradictorii. Pe de altă parte, în literatura de specialitate nu sînt publicate studii cu date sistematizate asupra acestui fenomen, sau studii care să-și fi propus lămurirea mecanismului sau cauzelor care îl provoacă. Rezultă deci, că pentru clarificarea acestui fenomen este necesar să se studieze în continuare atît influența individuală cît și influența conjugată a elementelor de aliere și, eventual, și a altor factori asupra lui. Acest studiu are o importanță deosebită și din punct de vedere practic deoarece este cunoscut faptul că prezența perlitei în structura obținută în urma unui tratament termic conduce la micșorarea valorilor proprietăților mecanice, și prin urmare este absolut necesar să se determine poziția temperaturilor la care se evită apariția perlitei.

În lucrările [5] și [6] publicate anterior, a fost remarcat faptul că pentru oțelurile aliate cu Cr—Mn—Si punctele de început de transformare perlitică sînt amplasate la stînga curbei perlitice extrapolate, pe cînd la oțelurile aliate numai cu Cr aceste puncte sînt situate pe curba extrapolată. Pentru a discerne influența individuală a acestor elemente am extins cercetarea acestui fenomen la oțeluri aliate numai cu Cr—Mn, Mn—Si și Mn. Rezultatele obținute pentru aceste oțeluri constituie obiectul prezentei note.

MATERIALUL ȘI METODA DE CERCETARE

Oțelurile studiate au provenit din șarje elaborate în condiții industriale, în cuptoare electrice cu arc și căptușală bazică. După elaborare, șarja a fost turnată în lingouri de 120 kg, care au fost forjate apoi în bare cu diametrul de 20 mm.

Compoziția chimică și temperaturile punctelor critice pentru aceste oțeluri sînt redate în tabela 1.

Ca metodă de cercetare a cineticii descompunerii izoterme a austenitei s-a folosit o metodă termomagnetică, metodă care oferă posibilitatea obținerii curbelor cinetice cu o precizie suficient de mare. În plus, fiind o metodă de cercetare continuă, permite să se sesizeze modificările fine care intervin în cinetica fenomenelor urmărite. Ca aparat pentru studiul transformărilor a fost folosită o instalație termomagnetică de tipul anizometrului Akulov. Cîmpul magnetic obținut, pentru distanța între polii electromagnetului egală cu 100 mm, a fost de circa 3 500 Oe.

Corpurile de probă pentru experiențele termomagnetice au fost de forma unui cilindru cu diametrul de 3 mm și lungimea de 30 mm. Ele au fost obținute prin strunjire din barele cu diametrul de 20 mm, și apoi au fost rectificate obținîndu-se o toleranță față de dimensiunile indicate de $\pm$ 0,01 mm.

Pentru controlul cercetătilor termomagnetice și pentru determinarea naturii constituenților rezultați în urma descompunerii austenitei au fost efectuate, în paralel, și cercetări microscopice pe probe, în formă de discuri, cu diametrul de 12 mm și grosimea de 1,5 mm.

Atît probele pentru încercările termomagnetice cît și probele pentru încercările microscopice au fost supuse — după prelucrarea mecanică — unei recoaceri în vid, la temperatura de 900°C, timp de 10 ore, în vederea omogenizării chimice și structurale.

Austenitizarea și menținerile izoterme au fost efectuate în cuptoraşe cu băi metalice. Temperatura de austenitizare a fost menținută cu o variație de $\pm$ 5°C, iar temperatura de menținere cu o variație de $\pm$ 1,5°C.

Pentru a se obține curba perlitică în întregime și pentru a se putea urmări variația aspectului perlitei în funcție de temperatură, descompunerea izotermă a austenitei a fost studiată între temperatura de 700°C și temperatura punctului M_s, încercările efectuîndu-se din 25 în 25°C. Pentru fiecare temperatură s-au făcut 3...7 încercări. Începutul transformării s-a considerat la 1% austenită descompusă, iar sfîrșitul transformării la 99% austenită descompusă.

Temperaturile punctelor critice au fost determinate pe cale dilatometrică. Punctul de început de transformare martensitică, M_s, a fost determinat pe cale termomagnetică și verificat prin observații microscopice. În cazul oțelurilor cercetate, punctul M_s determinat pe cale termomagnetică a corespuns într-o măsură foarte mare cu valoarea determinată prin calcul cu ajutorul formulei deduse de Nehrenberg (citat după [7]).

Tabela

Nuanța	Simbolul oțelului	Conținu				
		C	Si	Mn	Cr	S
Cr—Mn	40C10	0,36	0,28	0,78	1,38	0,015
Mn—Si	36MS12	0,38	1,32	1,4	0,07	0,01
Mn	32M13	0,32	0,27	1,44	0,2	0,04

REZULTATELE OBȚINUTE ȘI ANALIZA LOR

1. *Oțelul* 40C10

Austenitizarea probelor din acest oțel s-a efectuat la temperatura de 840°C, timp de 10 min. Studiul cineticii descompunerii izoterme a austenitei și a produselor rezultate în urma descompunerii, a fost efectuat pentru temperaturile cuprinse între 700°C și temperatura punctului M_s, determinată la 327 $\pm$ 2°C.

În figura 1 sînt prezentate curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei între 550 și 400°C, iar în micrografiile din figurile 2...17

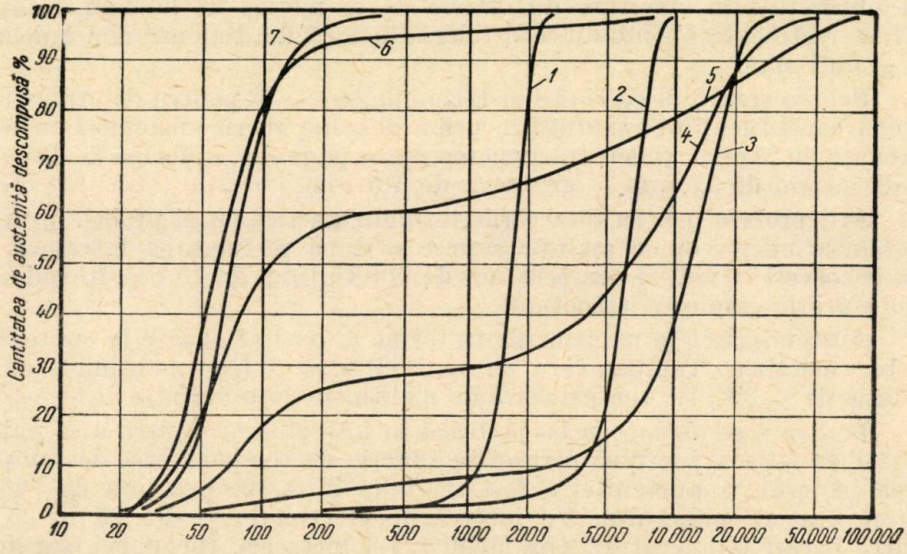


Fig. 1. — Oțel 40C10. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperaturile : 1—550° ; 2—525,; 3—500° ; 4—475° ; 5—450° ; 6—425° ; 7—400°C.

sînt reproduse structurile obținute în urma menținerilor izoterme — cu duratele indicate în figurile respective — la diferite temperaturi. În figura 18 este reprezentată diagrama TTT pentru acest oțel

La temperaturi mai mari de 660°C descompunerea austenitei începe cu separarea unei cantități mici de ferită poligonală și se continuă apoi

1

t u l, %				Punctele critice, °C			
P	Ni	Mo	Cu	Ac_1	Ac_3	Ar_1	Ar_3
0,035	0,08	0,02	0,27	756	800	689	730
0,025	0,05	0,025	0,16	742	850	651	737
0,023	0,032	0,04	0,2	717	788	664	700

cu formare de perlită. Perlita formată în acest domeniu de temperaturi are un aspect lamelar pronunțat. Orientarea lamelelor este diferită chiar în interiorul aceluiași grăunte (fig. 2), iar conturul grăunților de perlită este plat. În domeniul de temperaturi cuprins între 660 și 625°C descompunerea austenitei începe direct cu formare de perlită, pentru ca sub 625°C — pînă la circa 475°C — transformarea să fie inițiată din nou prin separare de ferită.

Transformarea perlitică la temperaturi mai mici de 650°C este amorsată la rosturile grăunților de austenită. Distribuția carbonului — și respectiv, a carburilor — în grăunții de perlită pare să nu fie uniformă, aceștia prezentînd regiuni diferit colorate în urma atacului cu reactivi (fig. 3, 5 și 6). Conturul grăunților, plat la temperaturi mai ridicate (fig. 3—600°C) are un aspect neregulat, zdrențuit, la temperaturi mai coborîte (fig. 6—550°C).

Stabilitatea maximă a austenitei subrăcită se observă în jurul temperaturii de 540°C. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei în jurul acestei temperaturi (550...525°C) este caracterizată prin ritmul foarte lent în stadiul inițial al descompunerii și prin existența unui singur maxim al vitezei reacției de descompunere a austenitei (curbele *1* și *2* din fig. 1). Ferita care se separă în primele stadii ale descompunerii la aceste temperaturi nu mai are aspectul poligonal ci se prezintă sub forma unor lamele (fig. 4 și 6).

La 500°C (curba *3* din fig. 1) reacția de descompunere se desfășoară foarte lent. Deși după circa 50 secunde s-a descompus 1% din austenită subrăcită, după 1 000 secunde descompunerea s-a realizat doar în proporție de 8%. În primul stadiu de menținere viteza reacției de descompunere atinge valoarea maximă după circa 200 secunde de la introducerea în baia de menținere (circa 1,5% pe minut). După 300 secunde viteza reacției de descompunere începe să scadă, menținîndu-se apoi constantă (circa 0,4% austenită descompusă în 5 minute), pentru ca după 30 minute de menținere să se înregistreze o nouă creștere a acestei viteze, atingîndu-se la minutul 215 o viteză de descompunere de circa 2% în 5 minute. După acest al doilea maxim, viteza reacției de descompunere scade treptat pînă la sfîrșitul transformării. Pe curba *3* din figura 1 nu ies în evidență cele două maxime ale vitezei, din cauza variațiilor mici care se înregistrează, cît și din cauza reprezentării cineticii în scară logaritmică.

Corespunzător acestei cinetici, în primul stadiu de menținere, austenita se descompune în ferită probainitică (fig. 8 — 1 000 s), iar în stadiul următor prelungind durata de menținere peste 40 min, descompunerea

austenitei se continuă cu formarea de perlită aciculară (fig. 9-menținere 70 min, și fig. 10-menținere 180 min).

Descompunerea austenitei la 475°C se produce, în primul stadiu al menținerii, mult mai rapid atingîndu-se o viteză maximă — după 60 secunde de menținere — de circa 16 procente pe minut. După o frînare vizibilă a descompunerii, care este mai accentuată între minutul 8 și minutul 15, cînd viteza de descompunere este mai mică de un procent austenita descompusă în 5 minute, transformarea se reaccelerează. Cel de-al doilea maxim al vitezei se obține între minutul 80 și minutul 90 de menținere, descompunerea efectuîndu-se cu o viteză de 1,5...2% în 5 minute.

Cinetica descompunerii austenitei la temperatura de 450°C se desfășoară în mod analog. Primul maxim al vitezei reacției de descompunere se obține după circa 50 secunde de la introducerea în baia de menținere, și are valoarea de 48% austenită descompusă pe minut. Frînarea transformării se face treptat și este mai pronunțată în intervalul de timp cuprins între 300...400 secunde. În continuare, descompunerea se produce cu o viteză aproximativ constantă (0,7...1% în 5 minute), observîndu-se o foarte slabă reaccelerare între minutele 65...80 ale menținerii.

Constituenții care se obțin în urma descompunerii izoterme a austenitei la 475°C sînt : bainita, în stadiul inițial (fig. 11-menținere 200 s), și perlita după menținere mai mari de 15 min (fig. 12-menținere 60 min).

La 450°C, în primul stadiu al descompunerii austenitei se obține bainită sub formă de bețișoare cu vîrfurile neascuțite (fig. 13) și care au tendință de a se comasa. La menținere mari îndelungate acele de bainită se comasează în formațiuni cu aspect arborescent, aproximativ echiaxiale, și în care nu se mai disting limitele bețișoarelor sau acelor inițiale de bainită (fig. 14 și 15).

La 425°C descompunerea austenitei se desfășoară în stadiul inițial cu o viteză foarte mare, și după primele 100 secunde de menținere se descompune aproximativ 80% din cantitatea totală de austenită subrăcită. Viteza maximă de descompunere se atinge după circa 40 secunde și are valoarea de 9 procente de austenită descompusă în 5 secunde. Viteza reacție de descompunere scade treptat pînă la o valoare foarte mică. Astfel pentru descompunerea a 92% din cantitatea totală de austenită au fost suficiente 200 secunde, în timp ce descompunerea restului de 8% a necesitat o menținere de 200 min (pentru 99% austenită descompusă timpul de menținere a fost de 120 min).

Descompunerea austenitei la menținere izoterme între 400 și 330°C s-a efectuat pînă la sfîrșit numai după reacție de tip bainitic, și s-a desfășurat în timpi relativ scurți.

Constituenții rezultați în urma unei asemenea descompuneri se deosebesc net de cei formați la menținerile izoterme la temperaturi mai ridicate, prin aceea că dispare complet caracterul arborescent al structurii. Aceasta se prezintă sub aspectul unor ace mai grosolane sau mai ascuțite, în funcție de temperatura la care s-au format (fig. 16 și 17).

Pe baza datelor obținute în urma studiilor termomagnetice și microscopice, s-a stabilit că în partea superioară a intervalului intermediar

Fig. 2. — Oţel 40C10. Menţinere 45 min la 700°C. × 500.

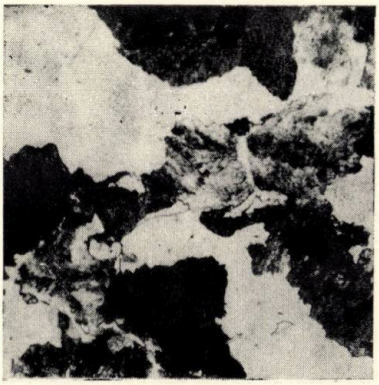


Fig. 3. — Oţel 40C10. Menţinere 170 s la 600°C. × 500.

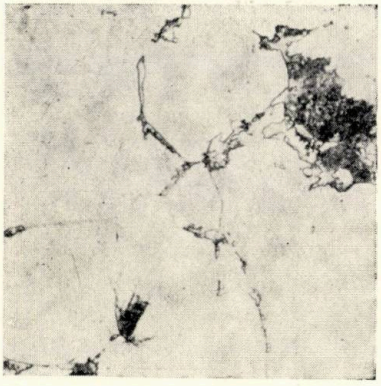


Fig. 4. — Oţel 40C10. Menţinere 13 min la 550°C. × 500.

Fig. 5. — Oţel 40C10. Menţinere 1000 s la 550°C. × 500.

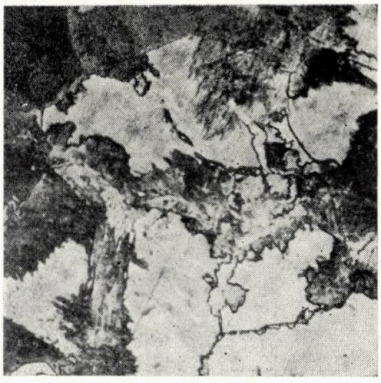


Fig. 6. — Oţel 40C10. Menţinere 30 min la 550°C. × 500.

Fig. 7. — Oţel 40C10. Menţinere 30 min la 525°C. × 500.

Fig. 8. — Oţel 40C10. Menţinere 1000 s la 500°C. × 500.

Fig. 9. — Oţel 40C10. Menţinere 70 min la 500°C. × 500.

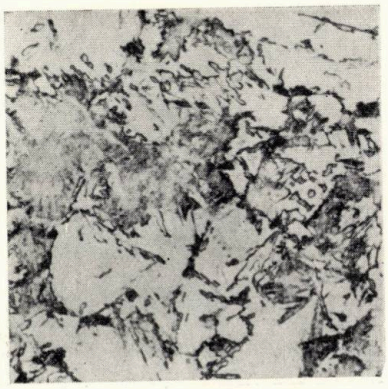


Fig. 10. — Oţel 40C10. Menţinere 180 min la 500°C. × 500.

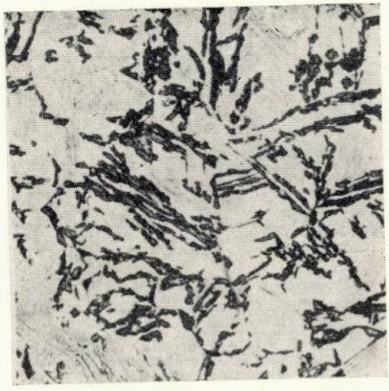


Fig. 11. — Oţel 40C10. Menţinere 200 s la 475°C. × 500.

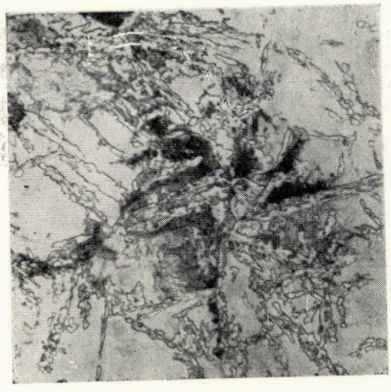


Fig. 12. — Oţel 40C10. Menţinere 60 min la 475°C. × 500.

Fig. 13. — Oţel 40C10. Menţinere 60 s la 450°C. × 500.

Fig. 14. — Oţel 40C10. Menţinere 5 min la 450°C. × 500.

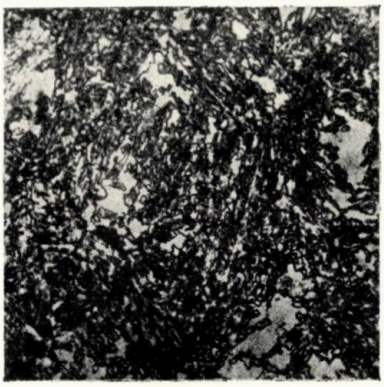


Fig. 15. — Oţel 40C10. Menţinere 120 min la 450°C. × 500.

Fig. 16. — Oţel 40C10. Menţinere 100 s la 400°C. × 500.

Fig. 17. — Oţel 40C10. Menţinere 100 s la 350°C. × 500.

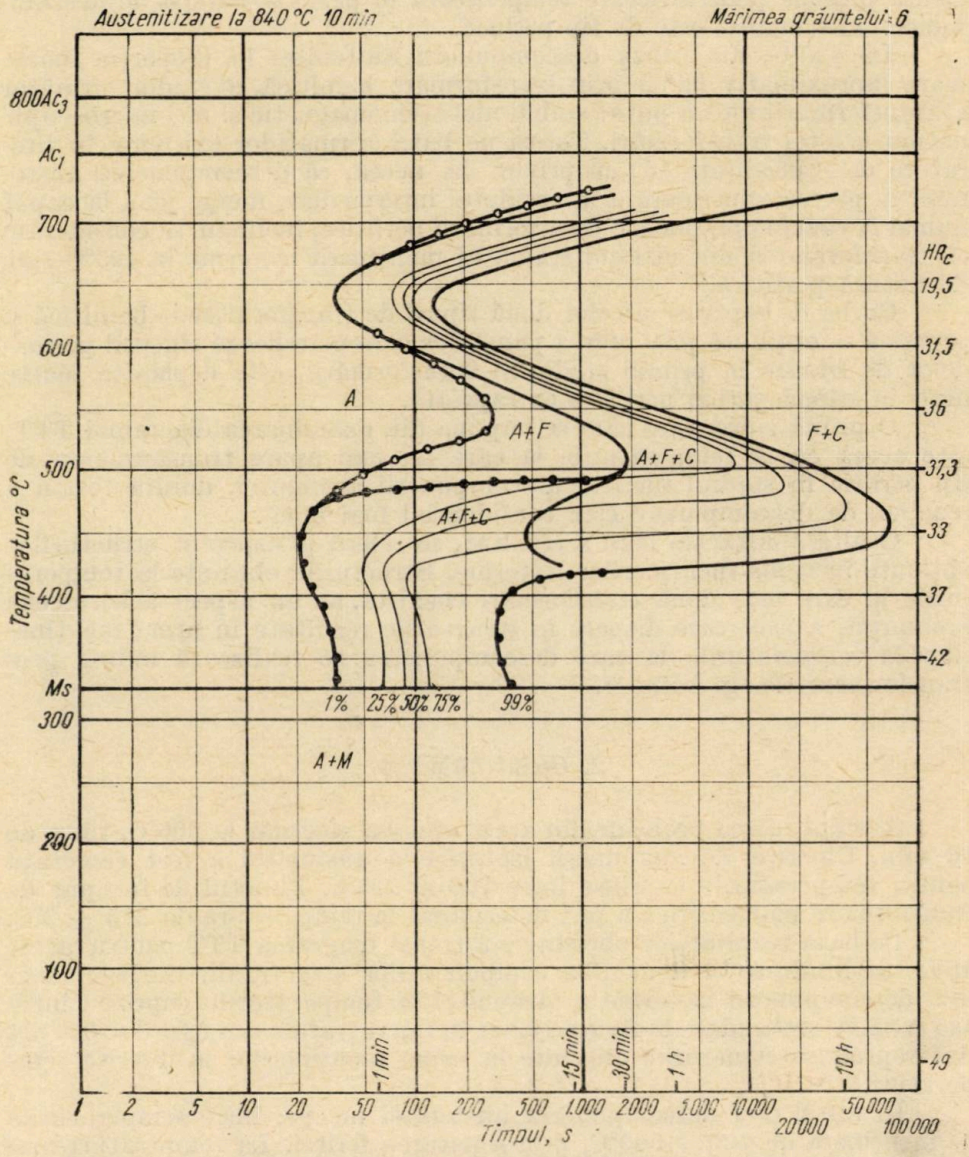


Fig. 18. — Oţel 40C10. Diagrama descompunerii izoterme a austenitei.

descompunerea austenitei se desfăşoară în stadiul iniţial după o reacţie de tip bainitic, iar după o anumită perioadă de timp — stabilită cu suficientă precizie pentru fiecare temperatură în parte — reacţia de descompunere a austenitei este de tip perlitic.

La 425°C, din cauza descompunerii austenitei în proporţie foarte mare (aproximativ 92%) prin transformare bainitică, în stadiul următor al transformării nu s-a putut stabili nici termomagnetic şi nici microscopic natura acestei transformări. Totuşi pe baza afirmaţiilor existente în literatura de specialitate [8] cu privire la aceea, că descompunerea austenitei în partea superioară a intervalului intermediar, merge pînă la capăt numai în cazul suprapunerii transformării perlitice, înclinăm să considerăm că transformarea din ultimul stadiu al menţinerii izoterme la 425°C este de natură perlitică.

Curba de separare a celor două tipuri de transformare — bainitică şi perlitică — obţinută prin unirea punctelor care marchează sfîrşitul perioadelor de frînare în primul stadiu al transformării, este deplasată foarte mult în stînga curbei perlitice extrapolate.

O primă constatare care se impune din examinarea diagramei TTT, este aceea că la temperaturile la care nu mai apare transformarea de tip perlitic în stadiul final al descompunerii austenitei, durata totală a reacţiei, de descompunere este considerabil mai mică.

O altă constatare care a rezultat, se referă la aspectul structurilor obţinute în urma menţinerilor izoterme. Structurile obţinute la temperaturile la care cele două transformări coexistă, au un aspect arborescent pronunţat, aspect care dispare în structurile rezultate în urma menţinerilor la temperaturile la care descompunerea se realizează numai prin transformare de tip bainitic.

2. *Oţelul* 36MS12

Austenitizarea probelor din acest oţel s-a efectuat la 900°C, timp de 10 min. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei a fost cercetată pentru temperaturile cuprinse între 700 şi 325°C. Punctul de început de transformare martensitică a fost determinat la temperatura de 315 $\pm$ 2°C.

Pe baza rezultatelor obţinute s-a trasat diagrama TTT pentru acest oţel, stabilindu-se şi domeniile componenţilor structurali. Curbele cineticii descompunerii izoterme a austenitei la temperaturile cuprinse între 525 şi 325°C sînt redate în figura 19, iar în micrografiile din figurile 20...34 sînt reproduse structurile obţinute în urma menţinerilor la diferite temperaturi.

În acest oţel descompunerea austenitei începe, între temperaturile de menţinere de 700...500°C, prin separarea feritei. La temperaturi mai mari de 550°C ferita se separă în formaţiuni poligonale (fig. 20), iar la temperaturile mai mici, sub formă de lamele sau ace (fig. 22 şi 24).

Considerînd după curba izoaustenitică de început de descompunere, limita superioară a intervalului intermediar este la temperatura de 550°C. Totuşi curbele cinetice ale descompunerii austenitei la temperaturile de

550 și 525°C nu indică vreo trecere de la un mecanism la altul al transformării, ele fiind formate dintr-o singură buclă.

Pentru menținerile la temperaturi mai mici de 525°C, însă, pe curbele cinetice, trecerea de la transformarea bainitică la transformarea perlitică este pusă în evidență pînă la temperaturi relativ foarte joase.

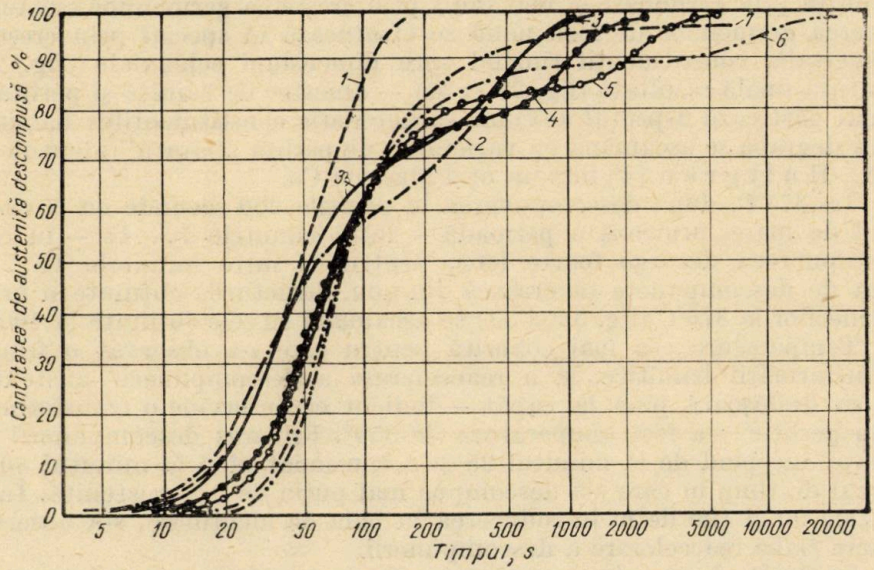


Fig. 19. — Oțel 36MS12. Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperaturile : *1*—525°C ; *2*—475°C ; *3*—425°C ; *4*—400°C ; *5*—375°C ; *6*—350°C ; *7*—325°C.

Cinetica descompunerii austenitei la temperaturile 500 și 475°C este aproximativ aceeași, singura deosebire constînd în timpul de reacție mai lung pentru temperatura de 475°C. Pentru ambele temperaturi se observă un maxim al vitezei transformării de tip bainitic după circa 15—20 secunde de la introducerea în baia de menținere, o frînare a acestei transformări constatată după aproximativ 100 secunde, și o reaccelerare destul de slabă, însă sesizabilă — între 110 și 130 secunde de menținere. Studiile microscopice efectuate în acest domeniu de temperaturi, au arătat că în prima perioadă, constituenții care se obțin sînt de natură bainitică (fig. 25), iar cei formați la mențineri mai îndelungate de tip perlitic (fig. 26).

La fel se desfășoară și cinetica descompunerii austenitei în domeniul de temperaturi cuprins între 450 și 400°C. Maximumul vitezei de reacție se deplasează înspre timpi de menținere mai îndelungați la temperaturile mai mici. Frînarea descompunerii austenitei prin transformare de tip bainitic se observă la temperaturile de 450 și 425°C într-un interval de timp cuprins între 140...240 secunde de la introducerea în baia de menținere, iar la 400 °C între 240...420 secunde de menținere. La toate temperaturile sus amintite, după frînarea transformării bainitice se observă

o reaccelerare, destul de slabă, a descompunerii austenitei. Acest lucru dovedește schimbarea mecanismului prin care se realizează transformarea de faze.

Cercetările microscopice au arătat că în stadiile inițiale se obțin constituienți bainitici cu un aspect acicular destul de pronunțat (fig. 27 și 30). Descompunerea austenitei în continuare, se pare că se realizează mai puțin prin germinare și mai mult prin creșterea germenilor existenți. Creșterea germenilor de fază nouă se efectuează în special prin creștere transversală, constituienții tinzînd spre dimensiuni echiaxiale (fig. 28). Structura finală rezultată (fig. 29 și 31) — amestec de bainită și perlită — nu mai păstrează aspectul acicular caracteristic constituienților bainitici, ci mai degrabă se aseamănă cu varietatea de perlită „pătată" identificată de A. Hultgren [4] într-un oțel aliat cu Co.

La 375°C, după descompunerea în primele 200 secunde cu o viteză destul de mare, urmează o perioadă — între minutele 7...11 — în care descompunerea decurge foarte lent, pentru ca între minutele 18...45 viteza de descompunere să crească din nou. Structurile obținute în urma menținerilor la 375°C (fig. 32 și 33) se aseamănă cu cele obținute la 400°C.

Temperatura cea mai coborîtă pentru care s-a observat o frînare a transformării bainitice, și o reaccelerare a descompunerii austenitei care se desfășoară pînă la capăt — indiciu că intervine o transformare de tip perlitic — a fost temperatura de 350°. Frînarea descompunerii s-a observat începînd de la minutul 25 și a continuat pînă la minutul 80 — interval de timp în care s-a descompus mai puțin de 2% austenită. Între minutele 90 și 190 de la introducerea în baia de menținere, s-a observat o foarte slabă reaccelerare a descompunerii.

La 325°C după primele 200 secunde de menținere — timp în care s-a descompus circa 80% din austenită subrăcită, viteza de reacție a descompunerii scade considerabil. După 70 minute de menținere austenita s-a descompus în proporție de 97%. Se pare că la această temperatură descompunerea nu se realizează complet, deoarece menținînd proba în continuare încă 150 minute transformarea nu a avansat cîtuși de puțin.

Structura obținută în urma menținerilor la 350 și 325°C se deosebește net de aceea obținută în urma menținerilor la 375° și mai sus, deosebirea constînd în faptul că aspectul acicular nu dispare nici după menținere foarte îndelungate (fig. 34 — menținere 390 min la 350°C).

Prin unirea punctelor care marchează sfîrșitul perioadei de frînare a descompunerii austenitei prin transformare de tip bainitic, pentru fiecare temperatură de menținere izotermă, s-a obținut pe diagrama TTT curba de separare a transformării bainitice de transformarea perlitică. Curba care separă cele două transformări prezintă un punct de inflexiune în jurul temperaturii de 500°C, continuîndu-se apoi în intervalul intermediar pînă la temperaturi relativ foarte coborîte și fiind situată mult mai la stînga decît curba care s-ar fi obținut prin extrapolarea în intervalul intermediar a curbei perlitice.

Din diagrama TTT se observă de asemenea, că există o dependență între durata totală a reacției de descompunere a austenitei și existența sau inexistența transformării perlitice în stadiul final al descompunerii, în

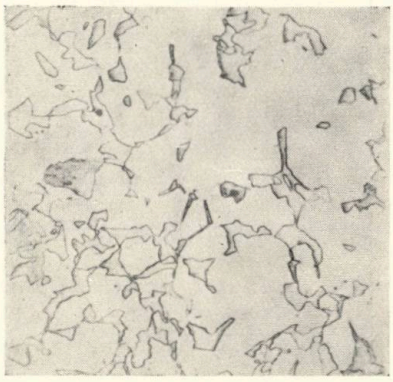


Fig. 20. — Oţel 36MS12. Menţinere 60 s la 650°C. × 500.

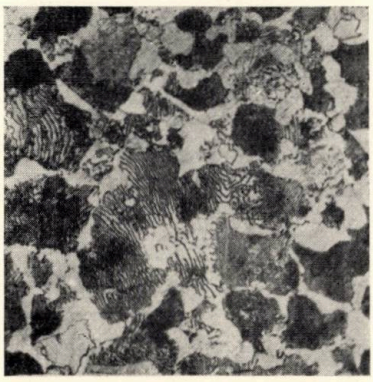


Fig. 21. — Oţel 36MS12. Menţinere 15 min la 650°C. × 500.

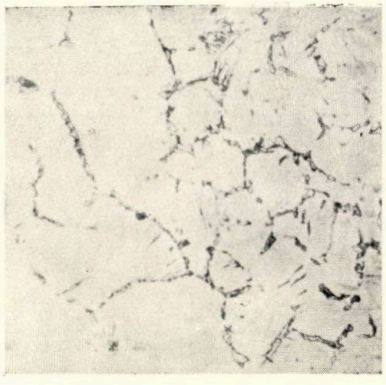


Fig. 22. — Oţel 36MS12. Menţinere 8 s la 550°C. × 500.

Fig. 23. — Oţel 36MS12. Menţinere 6 min la 550°C. × 500.

Fig. 24. — Oţel 36MS12. Menţinere 6 s la 500°C. × 500.

Fig. 25. — Oţel 36MS12. Menţinere 90 s la 500°C. × 500.

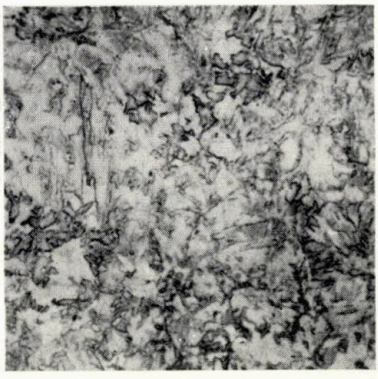


Fig. 26. — Oţel 36MS12. Menţinere 15 min la 500°C. × 500.

Fig. 27. — Oţel 36MS12. Menţinere 50 s la 450°C. × 500.

Fig. 28. — Oţel 36MS12. Menţinere 10 min la 450°C. × 500.

Fig. 29. — Oţel 36MS12. Menţinere 25 min la 450°C. × 500.

Fig. 30. — Oţel 36MS12. Menţinere 100 s la 400°C. × 500.

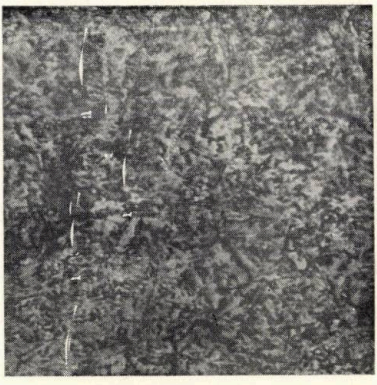


Fig. 31. — Oţel 36MS12. Menţinere 45 min la 400°C. × 500.

Fig. 32. — Oţel 36MS12. Menţinere 200 s la 375°C. × 500.

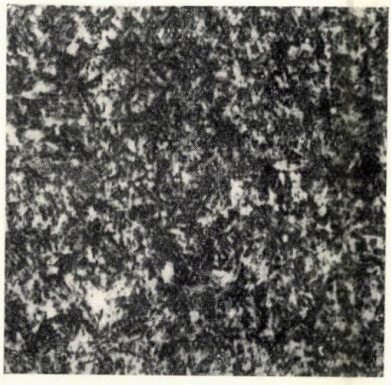


Fig. 33. — Oţel 36MS12. Menţinere 90 min la 375°C. × 500.

Fig. 34. — Oţel 36MS12. Menţinere 390 min la 350°C. × 500.

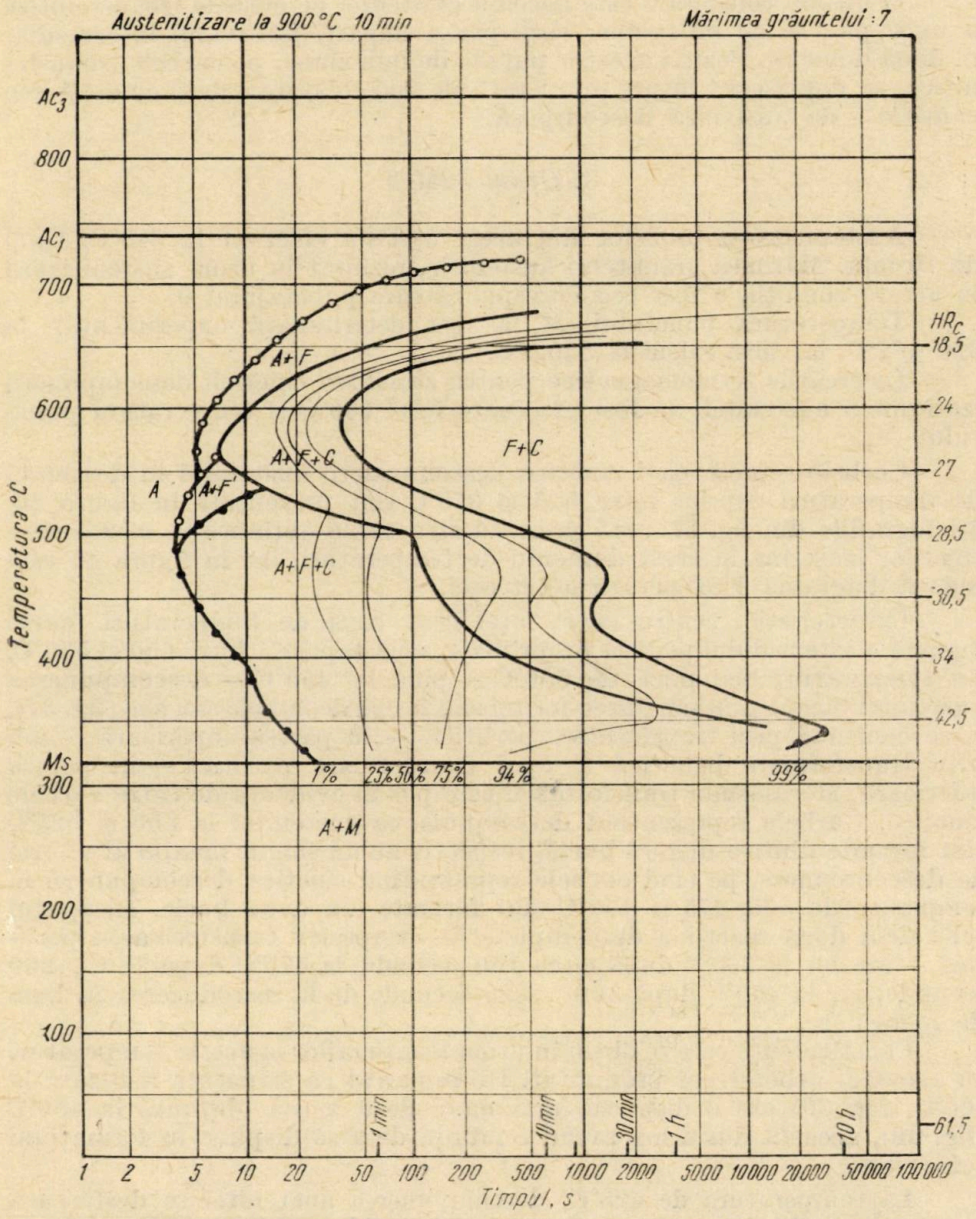


Fig. 35. — Oţel 36MS12. Diagrama descompunerii izoterme a austenitei.

sensul că o dată cu dispariția transformării de tip perlitic, durata reacției de descompunere se micșorează în mod considerabil.

O ultimă constatare este aceea a existenței pe curbele izoaustenitice a unor puncte de inflexiune, care par a împărți intervalul intermediar în două domenii. Poziția acestor puncte de inflexiune, pe curbele izoaustenitice, se deplasează înspre temperaturile mai coborîte o dată cu creșterea cantității de austenită descompusă.

3. *Oțelul* 32M13

Austenitizarea probelor din acest oțel s-a efectuat la 840°C, timp de 10 min. Mărimea grăuntelui austenitic, rezultat în urma austenitizării în aceste condiții, a fost cea corespunzătoare punctajului 9.

Temperatura punctului M_s a fost determinată experimental la 326 $\pm$ 2°C, iar prin calcul la 329,5°C.

Încercările termomagnetice pentru stabilirea cineticii descompunerii izoterme a austenitei, au fost efectuate între 650°C și temperatura punctului M_s.

Curbele reprezentînd cinetica descompunerii austenitei în domeniul de temperaturi cuprins între 525 și 375°C sînt prezentate în figura 36. Micrografiile din fig. 37...45 prezintă structurile obținute în urma menținerilor izoterme în acest domeniu de temperaturi, iar în figura 46 este redată diagrama TTT pentru acest oțel.

Caracteristic pentru acest oțel este zona de temperaturi foarte îngustă a intervalului perlitic propriu-zis, zonă cuprinsă între 650 și 550°C. La temperaturi mai mici de 550°C — pînă la 450°C — descompunerea austenitei începe prin separarea feritei sub formă de lamele sau ace (fig. 37), și se continuă prin transformare perlitică — în partea superioară — sau prin transformare bainitică și apoi transformare perlitică — în partea inferioară. Mecanismul transformării este pus în evidență de către curbele cinetice. Curbele reprezentînd descompunerea austenitei la 550 și 525°C sînt formate dintr-o singură buclă, respectiv au un singur maxim al vitezei de descompunere, pe cînd curbele reprezentînd cinetica descompunerii la temperaturile 500, 475 și 450°C sînt formate din două bucle. Începutul celei de-a doua reacții a descompunerii — respectiv transformarea perlitică — are loc la 500°C după circa 100 secunde, la 475°C după 180...200 secunde, iar la 450°C după 300...320 secunde de la introducerea în baia de menținere.

Constituienții care se obțin în urma menținerilor la aceste temperaturi au aspectul arborescent pronunțat. De remarcat că structura realizată la 500°C (fig. 39) are o dispersie mai mare decît aceea obținută la 450°C (fig. 40), aceasta din urmă avînd tendința de a se dispune în formațiuni echiaxiale.

La temperatura de 425°C, descompunerea austenitei se desfășoară în primele stadii de menținere, într-un ritm rapid, pentru ca în final viteza de descompunere să scadă considerabil. Astfel după circa 200 secunde de la introducere, transformarea s-a desăvîrșit în proporție de 90%, iar

pentru restul de 10% a fost necesară o menținere de aproximativ 7 ore. În cinetica acestei reacții nu s-a observat, după frînarea descompunerii, nici o reaccelerare a transformării. Totuși, constituienții formați la această temperatură prezintă o asemănare din punct de vedere morfologic, cu

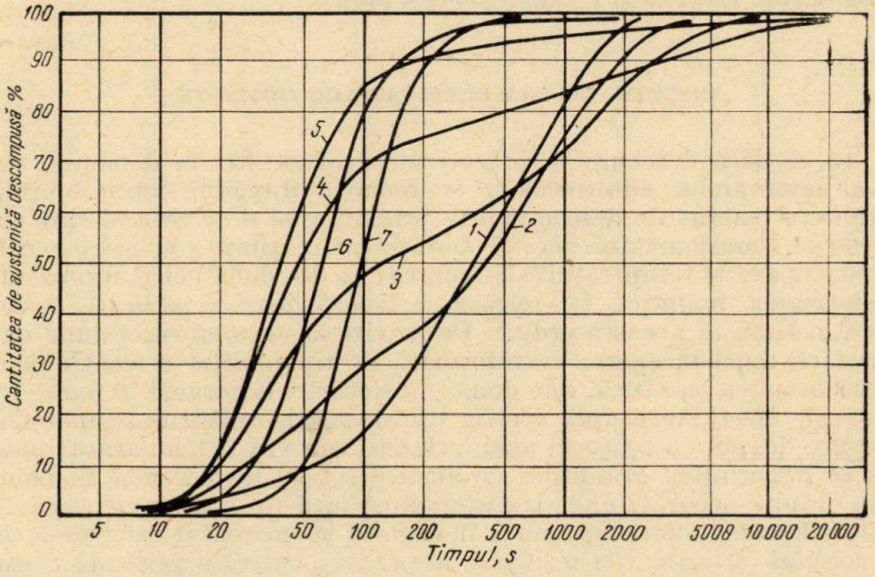


Fig. 36. — Oțel 32M13. Cinetica descompunerii izoterme la temperaturile: 1—525°; 2—500°; 3—475°; 4—450°; 5—425°; 6—400°; 7—375°C.

constituienții formați la temperatura de 450 sau 500°C (fig. 41 și 42 comparativ cu fig. 39 și 40).

O cinetică asemănătoare are și descompunerea la temperatura de 400°C, numai că în acest caz constituienții care se formează în urma menținerii la această temperatură se deosebesc de cei formați la temperaturile mai ridicate, prin apariția aspectului acicular pronunțat în locul aspectului arborescent.

Temperatura de 400°C constituie limita inferioară a domeniului din intervalul intermediar în care se manifestă tendința de frînare a transformării bainitice. Sub această temperatură, respectiv la temperaturile de 375, 350 și 330°C, descompunerea austenitei se desfășoară complet numai prin reacție de tip bainitic, iar duratele de menținere pentru realizarea completă a descompunerii, sînt relativ scurte. Constituienții care se formează în acest interval de temperaturi au un aspect acicular și un grad de afinare mai pronunțat decît constituienții obținuți în urma menținerii de la 400°C.

Procedînd în același mod ca și la cele două oțeluri examinate mai înainte, s-a trasat pe diagrama TTT curba de separare a transformării bainitice de transformarea perlitică. În cazul acestui oțel curba respectivă, deși se întinde pînă la temperaturi relativ foarte coborîte, nu este situată

în stînga curbei perlitice extrapolate ci pare a se suprapune peste aceasta.

Constatările cu privire la micșorarea duratei pentru descompunerea completă a austenitei la temperaturile la care nu mai intervine transformare perlitică, și, o dată cu aceasta, schimbarea aspectului structurilor obținute, sînt valabile și în cazul acestui oțel.

DISCUȚIE ASUPRA REZULTATELOR OBȚINUTE

În cinetica descompunerii izoterme a austenitei în domeniul superior al intervalului intermediar, se remarcă după un anumit timp o încetinire a reacției de descompunere urmată apoi de o reaccelerare slabă a acesteia. Corespunzător acestei desfășurări în timp a cineticii, curbele izoterme la aceste temperaturi sînt constituite din două bucle, reprezentînd transformarea bainitică și, respectiv, transformarea perlitică, care se succed în timp în această ordine. Cu privire la această succesiune există părerea că după începerea transformării de tip perlitic se continuă încă și transformarea bainitică, cele două transformări decurgînd în paralel [3]. Cercetările efectuate asupra acestei transformări, aplicîndu-se metoda de observare directă cu ajutorul unei instalații sub vid [1], au arătat însă că după ce majoritatea grăunților de austenită s-au transformat în bainită, rămîn grăunți separați unde transformarea încă nu a început, și că între sfîrșitul descompunerii austenitei în bainită și începutul celei de-a doua transformări (a austenitei reziduale în perlită), există o perioadă considerabilă de timp. Referitor la ultima constatare, menționăm însă că pentru oțelurile cercetate în prezenta lucrare nu s-a observat o întrerupere completă a descompunerii austenitei, ci numai o încetinire accentuată.

Pentru a explica frînarea transformării de tip bainitic în acest domeniu de temperaturi, și apariția transformării de tip perlitic a fost emisă ipoteza conform căreia cauza acestor fenomene ar constitui-o îmbogățirea austenitei nedescompuse în carbon prin redistribuirea carbonului în diferite porțiuni ale austenitei nedescompuse și prin difuzia carbonului din ferita suprasaturată în austenită. În sprijinul acestei ipoteze stă faptul că o dată cu creșterea conținutului în carbon în austenită, se reduce diferența de energie liberă între austenită și ferită, existente la aceleași temperaturi, și astfel va scădea stimulul termodinamic pentru germinarea feritei. În același timp prin creșterea conținutului de carbon în austenită, stimulul termodinamic și probabilitatea de precipitare a cementitei din austenită va fi mai mare [9]. Această ipoteză, deși valabilă pentru oțelurile hipoeutectoide, nu poate explica dece frînarea transformării bainitice și apariția transformării perlitice se produce și la oțelurile hipereutectoide, la care descompunerea parțială a austenitei în bainită conduce — după cum s-a dovedit [10], [11] — la sărăcirea în carbon a austenitei nedescompuse.

T. K o și S. C o t t r e l l [12] arată, referitor la creșterea bainitei, că aceasta va înceta cînd : *1*) întîlnește un obstacol (rostul unui alt grăunte sau o altă plăcuță de bainită) ; *2*) cînd coerența celor două rețele este

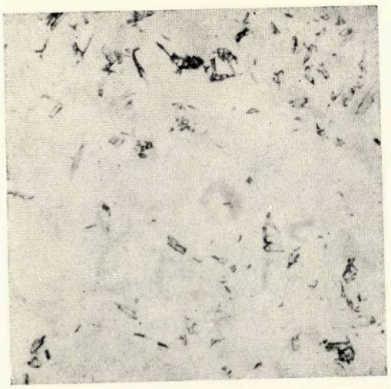


Fig. 37. — Oţel 32M13. Menţinere 20 s la 550°C. × 500.

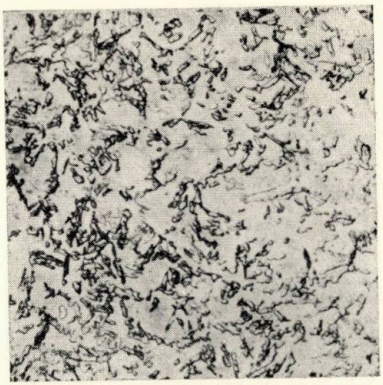


Fig. 38. — Oţel 32M13. Menţinere 90 s la 500°C. × 500.

Fig. 39. — Oţel 32M13. Menţinere 60 min la 500°C. × 500.

Fig. 40. — Oţel 32M13. Menţinere 1000 s la 450°C. × 500.

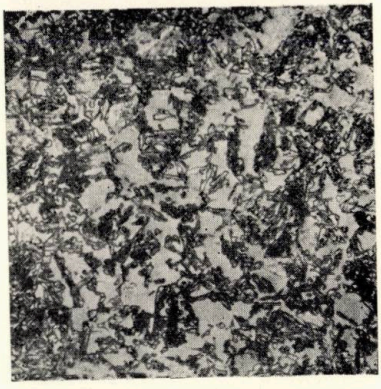


Fig. 41. — Oţel 32M13. Menţinere 50 s la 425°C. × 500.

Fig. 42. — Oţel 32M13. Menţinere 15 min la 425°C. × 500.

Fig. 43. — Oţel 32M13. Menţinere 20 s la 400°C. × 500.

Fig. 44. — Oţel 32M13. Menţinere 100 s la 400°C. × 500.

Fig. 45. — Oţel 32M13. Menţinere 100 s la 350°C. × 500.

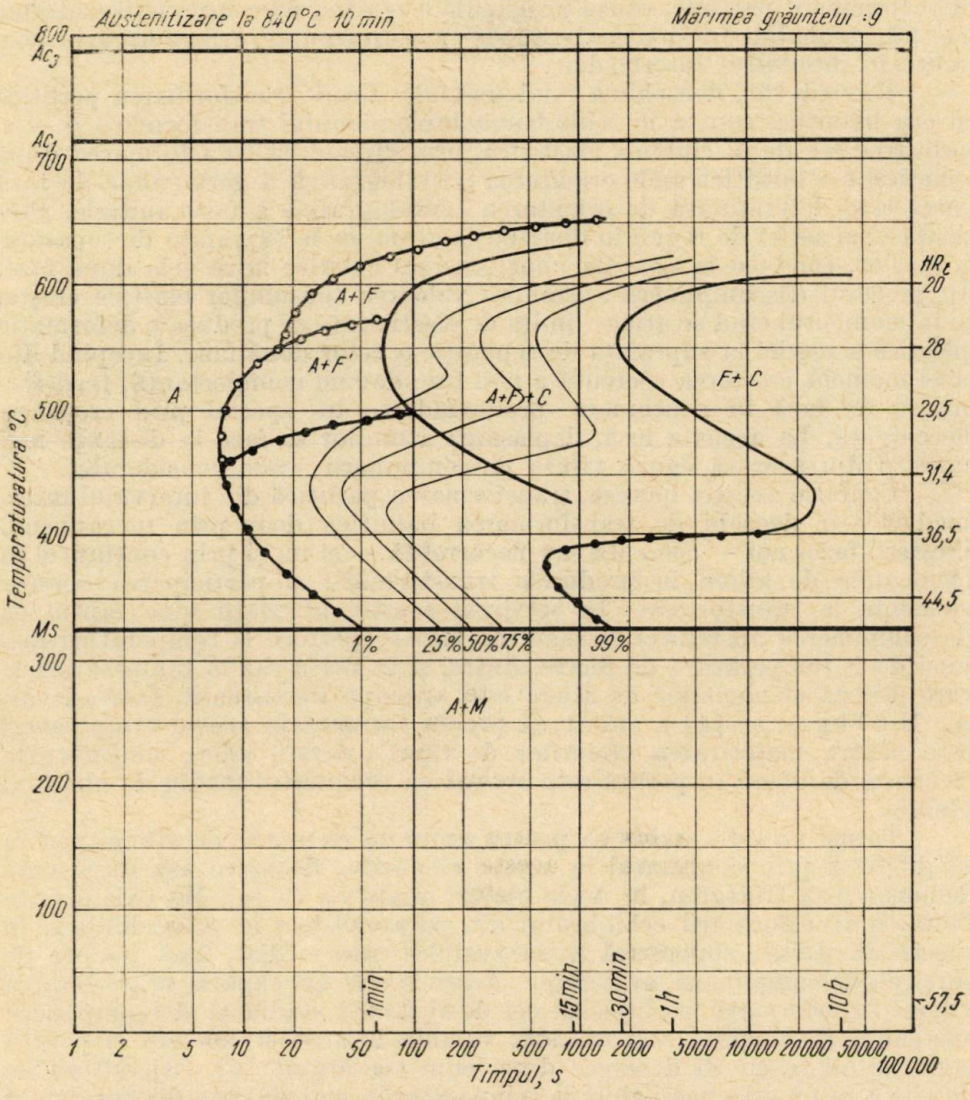


Fig. 46. — Oţel 32M13. Diagrama descompunerii izoterme a austenitei.

distrusă ; şi *3*) cînd îmbogăţirea în carbon a austenitei reduce suficient forţa de conducere a transformării.

L. M. Pevzner şi colaboratorii săi [8] arată, pe baza rezultatelor proprii şi a analizei datelor din literatura de specialitate, că deoarece nu la toate oţelurile conţinutul în carbon din austenită scade în timpul descompunerii parţiale, cauza principală a frînării descompunerii izoterme constă, probabil, în particularităţile mecanismului transformării coerente în intervalul intermediar.

Într-adevăr, deosebirea fundamentală dintre transformarea perlitică şi cea bainitică constă în schimbarea mecanismului transformării $\gamma \rightarrow \alpha$, prin trecerea de la cinetica obişnuită, prin difuzie, la transformarea după cinetica martensitică unde orientarea cristalografică a germenilor de fază nouă este determinată de orientarea cristalografică a fazei iniţiale. Prezenţa unei astfel de reguli în distribuţia atomilor la suprafaţa de separaţie a fazelor, conduce la apariţia unor tensiuni elastice între cele două faze. În procesul descompunerii austenitei valoarea tensiunilor elastice creşte, şi în momentul cînd se atinge limita de elasticitate se produce o deformaţie plastică a reţelei la suprafaţa de separaţie a celor două faze. Începînd din acel moment creşterea coerentă a noii faze devine neimportantă, transformarea de fază în continuare producîndu-se în special prin creşterea necoerentă. La aceasta însă, deplasarea atomilor se face la distanţe mai mari şi din această cauză viteza descompunerii scade considerabil.

Conform acestei ipoteze, transformarea perlitică din intervalul intermediar s-ar deosebi de transformarea bainitică doar prin mecanismul creşterii fazei noi — coerentă sau necoerentă — şi nu şi prin conţinutul în elementele de aliere în produsele transformării şi participarea acestor elemente la transformare. În sprijinul acestei afirmaţii vine faptul că descompunerea austenitei în cazul de faţă se petrece la temperaturi mai mici decît temperatura de recristalizare, şi în orice caz la temperaturi la care difuzia elementelor de aliere este aproape inexistentă. Într-adevăr, A. Hultgren [4] a arătat că perlita formată la aceste temperaturi este pentru majoritatea oţelurilor de tipul „para", adică conţinutul în elemente de aliere în perlită este acelaşi cu conţinutul mediu de aliere al oţelului.

Totuşi nu este exclus ca pentru anumite elemente de aliere, perlita să difere şi prin conţinutul în aceste elemente, deoarece aşa după cum demonstrează Hultgren, în unele oţeluri aliate cu Cr sau Mo există posibilitatea transformării echilibrului din paraechilibru în octoechilibru, în special în partea superioară a intervalului intermediar, încă înainte de sfîrşitul descompunerii austenitei. Acest lucru ar explica reaccelerarea vitezei transformării perlitice în cel de-al doilea stadiu al descompunerii austenitei. Cele spuse mai sus sînt valabile în aceeaşi măsură şi pentru oţelurile aliate cu Si deoarece după cum s-a arătat [4], [8], viteza de difuzie a Si nu este neglijabilă la temperaturile mai ridicate din intervalul intermediar.

Micşorarea, o dată cu ridicarea temperaturii de menţinere izotermă a cantităţii de produse bainitice rezultate în urma descompunerii parţiale a austenitei, se explică prin creşterea plasticităţii mediului, la temperaturi

mai ridicate. Or, cu cît mediul este mai plastic cu atît deformaţia plastică a reţelei începe mai devreme şi deci se opreşte transformarea coerentă, continuîndu-se transformarea necoerentă.

În ceea ce priveşte deplasarea curbei de separare a celor două transformări din intervalul intermediar — bainitică şi perlitică — în stînga curbei perlitice, extrapolată din intervalul perlitic, fenomenul se prezintă mult mai complex, iar datele existente pînă acum în literatura de specialitate sînt insuficiente pentru a permite clarificarea lui. Ipoteza făcută de Vişniakov şi Olihovoi [1] că acest fenomen s-ar datora faptului că descompunerea parţială a austenitei în bainită conduce la creşterea conţinutului de carbon în austenita nedescompusă, este infirmată de faptul că deplasarea curbei în spre stînga a fost remarcată şi la oţelurile hipereutectoide la care descompunerea parţială a austenitei în bainită conduce — după cum a fost dovedit [10], [11] — la sărăcirea în carbon a austenitei nedescompuse.

La oţelurile studiate în lucrarea de faţă, acest fenomen se manisfestă sub aspecte oarecum diferite, în funcţie de elementele de aliere prezente în oţeluri.

La oţelul 40ClO, aliat cu Cr şi Mn, examinarea curbei de început de transformare perlitică de pe diagrama TTT din figura 18 arată două domenii distincte ale transformării perlitice, separate între ele printr-o zonă în care descompunerea austenitei se desfăşoară, în ritm foarte lent, în ferită probainitică. Curba de început de formare a perlitei este asemănătoare ca alură cu curba de început de descompunere a austenitei pentru acest oţel, şi poate fi reprezentată fie ca în figura 18, printr-o curbă continuă, fie ca în figura 47 unde începutul transformării perlitice este marcat prin două curbe care se întretaie în jurul temperaturii de 510°C. Conform acestei ultime reprezentări ar însemna ca perlita din cele două domenii să difere una de alta. Studiile microscopice efectuate au arătat într-adevăr o deosebire între perlita formată la temperaturi mai mari de 525° şi aceea formată sub 525°C. Perlita formată la temperaturi mai mari se iniţiază la rosturile grăunţilor de austenită (fig. 4 şi 7) şi prezintă caracteristicile identificate de Hultgren pentru perlita 1*a* : suprafaţă ridată, contur dantelat şi distribuţie neuniformă a carburilor (marcată prin regiuni mai deschise la culoare în urma atacului) (fig. 5 şi 6). Perlita formată la 500 şi 475°C nu se formează pornind de la rosturile grăunţilor de austenită ci pare a se forma prin precipitare în interiorul grăunţilor de austenită în apropierea formaţiunilor de ferită probainitică (fig. 10 şi 12).

Existenţa zonei de ferită probainitică, în care descompunerea austenitei decurge aşa de încet, şi care determină într-o oarecare măsură alura curbei perlitice din intervalul intermediar, se datoreşte, pe de o parte, faptului că la această temperatură diferenţa dintre energiile libere ale austenitei şi bainitei, este mică, şi deci stimulul termodinamic al descompunerii este redus, iar pe de altă parte, — şi în deosebi — influenţei adaosului de Cr care micşorează considerabil viteza de transformare poliformă a fierului γ în fierul α [13], deplasînd curbele de transformare la dreapta. Cu micşorarea temperaturii de menţinere izotermă, gradul de subrăcire fiind mai mare, creşte viteza de descompunere a austenitei şi,

în consecință, curbele izoaustenitice se deplasează spre stînga. Implicit, înlăturarea coerenței în creșterea fazei noi se produce mai devreme, ceea ce determină ca poziția curbei care delimitează transformarea coerentă de transformarea necoerentă să fie deplasată în spre stînga. În același timp, viteza creșterii coerente este dependentă de viteza de înlăturare a

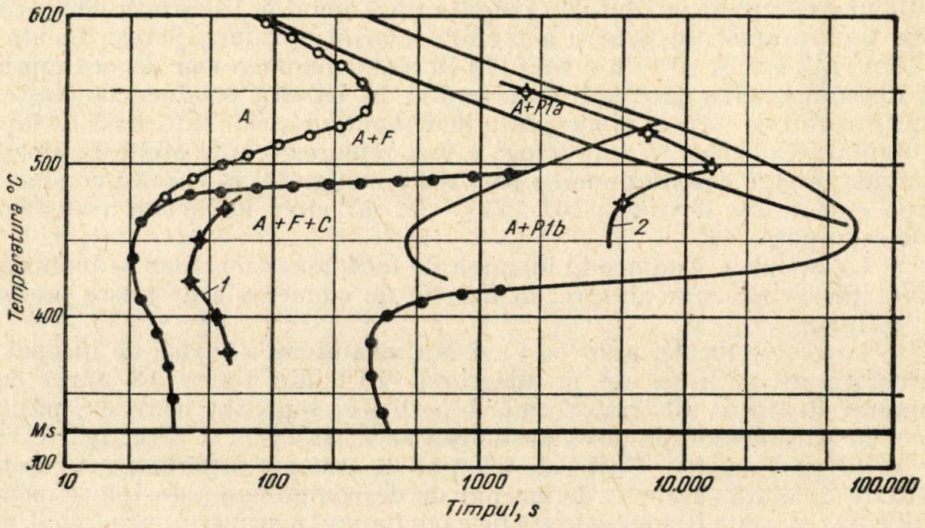


Fig. 47. — Oțel 40C10. Curbele reprezentînd timpii la care s-au obținut vitezele maxime a celor două transformări din intervalul intermediar :
1 — transformarea bainitică ; *2* — transformarea perlitică.

carbonului din ferita suprasaturată, înlăturare care la temperaturile la care are loc acest fenomen se face îndeosebi prin difuzie în austenită. Prezența elementelor de aliere capabile să formeze carburi (Ti, V, Mo, Cr) reduce mobilitatea atomilor de carbon în austenită și în bainită, datorită asocierii lor cu atomii acestor elemente de aliere. Interacțiunea dintre micșorarea vitezei de transformare coerentă, datorită prezenței elementelor generatoare de carburi — în cazul de față cromul — și mărirea vitezei descompunerii austenitei, datorită creșterii gradului de subrăcire, constituie probabil cauza pentru care curba de 0% perlită se deplasează la temperaturi mai mici în spre timpi mai scurți.

Apariția unei perlite, diferită din punctul de vedere al conținutului în Cr față de bainită, este posibilă la temperaturile mai ridicate ale intervalului intermediar, unde după menținere îndelungate se poate presupune o participare a acestuia — prin difuzie — în procesele de descompunere.

În această direcție este interesant de remarcat faptul că curba care unește maximele vitezei de transformare perlitică (fig. 47) se continuă din intervalul perlitic în intervalul intermediar și poziția ei în intervalul intermediar pare a fi determinată de timpii la care s-a produs înlăturarea transformării coerente.

La oțelul 36MS12, aliat cu Mn și Si, alura curbei de început de formare a perlitei se prezintă diferit de aceea a oțelului 40C10, prin faptul că prezintă doar un punct de inflexiune în jurul temperaturii de 500°C și nu două domenii distincte de formare a perlitei.

Deși aspectul perlitei se schimbă și în acest caz, în funcție de temperatura la care s-a format, nu mai pot fi identificate două specii de perlită cu caracteristici asemănătoare pentru perlita 1*a* și perlita 1*b*, descrise de A. Hultgren [4]. Perlita formată la temperaturi mai coborîte — în grăunți echiaxiali — este caracteristică structurilor rezultate în intervalul intermediar, prin creștere necoerentă: particulele de fază nouă, inițial bainita, apar la început de-a lungul planelor cristalografice determinate, iar în continuare, la stricarea coerenței — își pierd orientarea și cresc în grosime (fig. 25—26 și fig. 27—28—29).

Particularitățile cineticii descompunerii austenitei în jurul punctului de inflexiune a curbei de început de transformare perlitică sînt determinate, probabil, de caracterul influenței Si asupra mecanismului separării carbonului din ferita suprasaturată și din austenita nedescompusă. După cum au arătat Jellinghaus și Hudremont (citați după [8]) cea mai intensă îmbogățire în carbon a austenitei nedescompuse, o ocazionează Si și Al. Însă, la temperaturile mai ridicate din intervalul intermediar, suprasaturația austenitei în carbon este mică și în același timp viteza de difuzie a Si este încă relativ mare. Siliciul, care nu se dizolvă în cementită, este absorbit în ferita care se dezvoltă împrejur, și astfel conținutul în Si al austenitei nedescompuse scade [4]. După un anumit timp de menținere, descompunerea austenitei începe să se desfășoare după mecanismul ortotransformării, adică cu difuzia atît a carbonului cît și a siliciului. La temperaturile mai coborîte — dar tot în domeniul în care separarea carbonului din ferita suprasaturată se produce în special prin difuzie în austenita nedescompusă — viteza de difuzie a Si scade. Siliciul prezent în cantitate mai mare în austenita nedescompusă determină îmbogățirea intensă a acesteia în carbon, și în modul acesta conduce mai de vreme la înlăturarea transformării coerente. Prin urmare, inflexiunea curbei de început de transformare perlitică este determinată de micșorarea vitezei de difuzie a Si, iar pe de altă parte faptului că Si nu se dizolvă în cementită contribuind la îmbogățirea intensă a austenitei nedescompuse în carbon.

La oțelul 32M13, aliat numai cu Mn, nu s-a observat deplasarea curbei de început de transformare perlitică din intervalul intermediar, în stînga curbei extrapolate, ceea ce demonstrează că Mn în oțelurile aliate numai cu Mn, are o influență neglijabilă, în stadiile ulterioare ale descompunerii, asupra procesului descompunerii austenitei în intervalul intermediar.

CONCLUZII

Cercetările efectuate au arătat că începutul transformării perlitice în intervalul intermediar se produce, la oțelurile aliate cu Cr—Mn, și Si—Mn, mai devreme decît indică curba extrapolată în intervalul inter-

mediar, a începutului transformării perlitice din intervalul perlitic. Adică, curba reală a transformării perlitice este situată în stînga curbei extrapolate. Acest lucru nu a fost constatat la oțelul aliat numai cu Mn.

Felul diferit în care se manifestă acest fenomen arată că deplasarea curbei de început de transformare perlitică nu are drept cauză principală îmbogățirea austenitei nedescompuse în carbon. Îmbogățirea austenitei în carbon poate contribui — cel mult la oțelurile hipoeutectoide — prin frînarea transformării coerente, la deplasarea în spre stînga a întregii curbe perlitice.

Cauzele — diferite în funcție de elementele de aliere — constau în influența particulară a acestor elemente asupra mecanismului transformării coerente.

O influență deosebită se pare că o au elementele capabile să formeze carburi și pentru care există posibilitatea unei oarecare difuzii în zona superioară a intervalului intermediar (Cr și Mo).

Influența Si asupra acestui fenomen, se explică prin influența particulară a acestui element asupra proceselor descompunerii izoterme a austenitei în intervalul intermediar : pe de o parte, capacitatea sa de a difuza în partea superioară a intervalului intermediar, iar pe de altă parte, deoarece Si nu se dizolvă în cementită și nici nu formează carburi ocazionează o îmbogățire intensă în carbon a austenitei nedescompuse.

Primită la redacție la data de 13 mai 1961.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ИЗОТЕРМИЧЕСКОМУ РАСПАДУ АУСТЕНИТА В СТАЛЯХ ЛЕГИРОВАННЫХ Cr, Mn И Si в ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ИНТЕРВАЛА

РЕЗЮМЕ

В настоящей статье излагаются результаты изучения изотермического распада аустенита в сталях 40C10, 36MS12 и 32M13.

Согласно проведенным исследованиям начало перлитного преобразования в промежуточном интервале происходит в легированных сталях Cr—Mn и Si—Mn раньше, чем указывает экстраполированная в эту зону кривая начала перлитного преобразования в перлитном интервале.

Таким образом, реальная кривая перлитного преобразования расположена влево от экстраполированной кривой. Это явление не наблюдается в сталях легированных только Mn.

Различный механизм проявления этого положения указывает, что перемещение кривой начала перлитного преобразования не имеет основной причиной обогащение углеродом неразложившегося аустенита. Обогащение аустенита углеродом может способствовать —

самое большое в гипоэвтекоидных сталях — перемещению влево всей перлитной кривой путем торможения когерентного превращения.

Причины — различные в зависимости от легирующих элементов — заключаются в частном влиянии этих элементов на механизм когерентного превращения.

Повидимому, особое влияние оказывают элементы, способные образовывать карбиды и для которых существует возможность некоторой диффузии в верхнюю часть промежуточного интервала (Cr и Mo).

Поведение Si в этом явлении объясняется его частным влиянием на процессы изометрического распада аустенита в промежуточном интервале: с одной стороны своей способностью диффундировать в верхнюю часть промежуточного интервала, а с другой стороны тем, что Si не растворяется в цементите, не образовывает карбидов и способствует интенсивному обогащению аустенита углеродом.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Сталь 40C10. Кинетика изотермического распада аустенита при температурах: *1* — 550°; *2* — 525°; *3* — 500°; *4* — 475°; *5* — 450°; *6* — 425°; *7* — 400°C.

Рис. 2. — Сталь 40C10; выдержка 45 мин. при 700°C × 500.

Рис. 3. — Сталь 40C10; выдержка 170 сек, при 600°C × 500.

Рис. 4. — Сталь 40C10; выдержка 13 мин. при 550°C × 500.

Рис. 5. — Сталь 40C10; выдержка 1000 сек. при 550°C × 500.

Рис. 6. — Сталь 40C10; выдержка 30 мин, при 550°C × 500.

Рис. 7. — Сталь 40C10; выдержка 30 мин. при 525°C × 500.

Рис. 8. — Сталь 40C10; выдержка 1000 сек, при 500°C × 500.

Рис. 9. — Сталь 40C10; выдержка 70 мин. при 500°C × 500.

Рис. 10. — Сталь 40C10; выдержка 180 мин. при 500°C × 500.

Рис. 11. — Сталь 40C10; выдержка 200 сек, при 475°C × 500.

Рис. 12. — Сталь 40C10; выдержка 60 мин, при 475°C × 500.

Рис. 13. — Сталь 40C10; выдержка 60 сек. при 450°C × 500.

Рис. 14. — Сталь 40C10; выдержка 5 мин. при 450°C × 500.

Рис. 15. — Сталь 40C10; выдержка 120 мин. при 450°C × 500.

Рис. 16. — Сталь 40C10; выдержка 100 сек, при 400°C × 500.

Рис. 17. — Сталь 40C10; выдержка 100 сек, при 350°C × 500.

Рис. 18. — Сталь 40C10; диаграмма изотермического распада аустенита.

Рис. 19, — Сталь 36MS12; кинетика изотермического распада аустенита при температурах: *1* — 525°; *2* — 475°; *3* — 425°; *4* — 400°; *5* — 375°; *6* — 350°; *7* — 325°C.

Рис. 20. — Сталь 36MS12; выдержка 60 сек. при 650°C × 500.

Рис. 21. — Сталь 36MS12; выдержка 15 мин. при 650°C × 500.

Рис. 22. — Сталь 36MS12; выдержка 8 сек. при 550°C × 500.

Рис. 23. — Сталь 36MS12; выдержка 6 мин. при 550°C × 500.

Рис. 24. — Сталь 36MS12; выдержка 6 сек. при 500° × 500.

Рис. 25. — Сталь 36MS12; выдержка 90 сек, при 500°C × 500.

Рис. 26. — Сталь 36MS12; выдержка 15 мин. при 500°C × 500.

Рис. 27. — Сталь 36MS12; выдержка 50 сек. при 450°C × 500.

Рис. 28. — Сталь 36MS12; выдержка 10 мин. при 450°C × 500.

Рис. 29. — Сталь 36MS12; выдержка 25 мин. при 450°C × 500.

Рис. 30. — Сталь 36MS12; выдержка 100 сек. при 400°C × 500.

Рис. 31. — Сталь 36MS12; выдержка 45 мин. при 400° × 500.

Рис. 32. — Сталь 36MS12; выдержка 200 сек. при 375°C × 500.

Рис. 33. — Сталь 36MS12; выдержка 90 мин. при 375°C × 500.

Рис. 34. — Сталь 36MS12; выдержка 390 мин. при 350°C × 500.

Рис. 35. — Сталь 36MS12; диаграмма изотермического распада аустенита.
Рис. 36. — Сталь 32M13; кинетика изотермического распада при температурах: *1* — 525°; *2* — 500°; *3* — 475°; *4* — 450°; *5* — 425°; *6* — 400°; *7* — 375°C.
Рис. 37. — Сталь 32M13; выдержка 20 сек. при 550°C × 500.
Рис. 38. — Сталь 32M13; выдержка 90 сек. при 500°C × 500.
Рис. 39. — Сталь 32M13; выдержка 60 мин. при 500°C × 500.
Рис. 40. — Сталь 32M13; выдержка 1000 сек. при 450°C × 500.
Рис. 41. — Сталь 32M13; выдержка 50 сек. при 425°C × 500.
Рис. 42. — Сталь 32M13; выдержка 15 мин. при 425°C × 500.
Рис. 43. — Сталь 32M13; выдержка 20 сек. при 400°C × 500.
Рис. 44. — Сталь 32M13; выдержка 100 сек. при 400°C × 500.
Рис. 45. — Сталь 32M13; выдержка 100 сек при 350°C × 500.
Рис. 46. — Сталь 32M13; диаграмма изотермического распада аустанита.
Рис. 47. — Сталь 40C10; кривые времени, за которое были получены максимальные скорости обоих превращений в промежуточной зоне: *1* — байнитное преобразование, *2* — перлитное преобразование.

OBSERVATIONS SUR LA DÉCOMPOSITION ISOTHERME DE L'AUSTÉNITE DES ACIERS ALLIÉS AU Cr, AU Si ET AU Mn, DANS LE DOMAINE SUPÉRIEUR DE L'INTERVALLE INTERMÉDIAIRE

RÉSUMÉ

L'auteur présente les résultats de son étude relative à la décomposition isotherme de l'austénite des aciers 40C10, 36MS12 et 32M13.

Les recherches ont montré que le début de la transformation perlitique dans l'intervalle intermédiaire a lieu plus tôt, dans les aciers alliés au Cr—Mn et au Si—Mn, que ne l'indique la courbe extrapolée dans l'intervalle intermédiaire, du début de la transformation perlitique de l'intervalle perlitique. C'est-à-dire que la courbe réelle de la transformation perlitique est située à gauche de la courbe extrapolée. Ce phénomène n'a pas été constaté pour l'acier allié seulement au manganèse.

La manière différente de la manifestation de ce phénomène indique que le déplacement de la courbe concernant le début de la transformation perlitique n'est pas dû principalement à l'enrichissement en carbone de l'austénite non décomposée. L'enrichissement en carbone de l'austénite pourrait contribuer — tout au plus dans le cas des aciers hypoeutectoïdes —, par le freinage de la transformation cohérente, au déplacement vers la gauche de l'ensemble de la courbe perlitique.

Les causes — différentes en fonction des éléments de l'alliage — consistent dans l'influence particulière exercée par ces éléments sur le mécanisme de la transformation cohérente.

Une influence spéciale sembleraient avoir les éléments capables de former des carbures et pour lesquels il existe la possibilité d'une certaine diffusion dans la zone supérieure de l'intervalle intermédiaire (Cr et Mo).

L'influence du silicium sur ce phénomène s'explique par l'action particulière de cet élément sur les processus de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'intervalle intermédiaire : d'une part par sa capacité de diffuser à la partie supérieure de l'intervalle intermédiaire, et, d'autre part, parce que le silicium ne se dissout pas dans la cémentite et ne forme pas des carbures, ce qui produit un enrichissement intense en carbone, de l'austénite non décomposée.

EXPLICATION DES FIFURES

Fig. 1. — Acier 40C10. Cinétique de la décomposition isothermique de l'austénite aux températures de : *1* — 550° ; *2* — 525° ; *3* — 500° ; *4* — 475° ; *5* — 450° ; *6* — 425° ; *7* — 400°C.
Fig. 2. — Acier 40C10, maintenu 45 minutes à 700°C ; 500 ×.
Fig. 3. — Acier 40C10, maintenu 170 secondes à 600°C ; 500 ×.
Fig. 4. — Acier 40C10, maintenu 13 minutes à 550°C ; 500 ×.
Fig. 5. — Acier 40C10, maintenu 1000 secondes à 550°C ; 500 ×.
Fig. 6. — Acier 40C10, maintenu 30 minutes à 550°C ; 500 ×.
Fig. 7. — Acier 40C10, maintenu 30 minutes à 525°C ; 500 ×.
Fig. 8. — Acier 40C10, maintenu 1000 secondes à 500°C ; 500 ×.
Fig. 9. — Acier 40C10, maintenu 70 minutes à 500°C ; 500 ×.
Fig. 10. — Acier 40C10, maintenu 180 minutes à 500°C ; 500 ×.
Fig. 11. — Acier 40C10, maintenu 200 secondes à 475°C ; 500 ×.
Fig. 12. — Acier 40C10, maintenu 60 minutes à 475°C ; 500 ×.
Fig. 13. — Acier 40C10, maintenu 60 secondes à 450°C ; 500 ×.
Fig. 14. — Acier 40C10, maintenu 5 minutes à 450°C ; 500 ×.
Fig. 15. — Acier 40C10, maintenu 120 minutes à 450°C ; 500 ×.
Fig. 16. — Acier 40C10, maintenu 100 secondes à 400°C ; 500 ×.
Fig. 17. — Acier 40C10, maintenu 100 secondes à 350°C ; 500 ×.
Fig. 18. — Acier 40C10. Diagramme de la décomposition isothermique de l'austénite.
Fig. 19. — Acier 36MS12. Cinétique de la décomposition isothermique de l'austénite aux températures de : *1* — 525° ; *2* — 475° ; *3* — 425° ; *4* — 400° ; *5* — 375° ; *6* — 350° ; *7* — 325°C.
Fig. 20. — Acier 36MS12, maintenu 60 secondes à 650°C ; 500 ×.
Fig. 21. — Acier 36MS12, maintenu 15 minutes à 650°C ; 500 ×.
Fig. 22. — Acier 36MS12, maintenu 8 secondes à 550°C ; 500 ×.
Fig. 23. — Acier 36MS12, maintenu 6 minutes à 550°C ; 500 ×.
Fig. 24. — Acier 36MS12, maintenu 6 secondes à 500°C ; 500 ×.
Fig. 25. — Acier 36MS12, maintenu 90 secondes à 500°C ; 500 ×.
Fig. 26. — Acier 36MS12, maintenu 15 minutes à 500°C ; 500 ×.
Fig. 27. — Acier 36MS12, maintenu 50 secondes à 450°C ; 500 ×.
Fig. 28. — Acier 36MS12, maintenu 10 minutes à 450°C ; 500 ×.
Fig. 29. — Acier 36MS12, maintenu 25 minutes à 450°C ; 500 ×.
Fig. 30. — Acier 36MS12, maintenu 100 secondes à 400°C ; 500 ×.
Fig. 31. — Acier 36MS12, maintenu 45 minutes à 400°C ; 500 ×.
Fig. 32. — Acier 36MS12, maintenu 200 secondes à 375°C ; 500 ×.
Fig. 33. — Acier 36MS12, maintenu 90 minutes à 375°C ; 500 ×.
Fig. 34. — Acier 36MS12, maintenu 390 minutes à 350°C ; 500 ×.
Fig. 35. — Acier 36MS12. Diagramme de la décomposition isothermique de l'austénite.
Fig. 36. — Acier 32M13. Cinétique de la décomposition isothermique aux températures de : *1* — 525° ; *2* — 500° ; *3* — 475° ; *4* — 450° ; *5* — 425° ; *6* — 400° ; *7* — 375°C.
Fig. 37. — Acier 32M13, maintenu 20 secondes à 550°C ; 500 ×.
Fig. 38. — Acier 32M13, maintenu 90 secondes à 500°C ; 500 ×.
Fig. 39. — Acier 32M13, maintenu 60 minutes à 500°C ; 500 ×.
Fig. 40. — Acier 32M13, maintenu 1000 secondes à 450°C ; 500 ×.
Fig. 41. — Acier 32M13, maintenu 50 secondes à 425°C ; 500 ×.
Fig. 42. — Acier 32M13, maintenu 15 minutes à 425°C ; 500 ×.

Fig. 43. — Acier 32M13, maintenu 20 secondes à 400°C ; 500 ×.
Fig. 44. — Acier 32M13, maintenu 100 secondes à 400°C ; 500 ×.
Fig. 45. — Acier 32M13, maintenu 100 secondes à 350°C ; 500 ×.
Fig. 46. — Acier 32M13. Diagramme de la décomposition isothermique de l'austénite.
Fig. 47. — Acier 40C10. Courbes représentant le temps nécessaire à l'obtention des vitesses maxima des deux transformations survenant dans l'intervalle intermédiaire : *1* — transformation bainitique ; *2* — transformation perlitique.

BIBLIOGRAFIE

1. Д.Я. Вишняков, Л.С. Ольховой, *Производство и обработка стали и сплавов.* Сб. XXXIX, Металлургиздат, 1960, 325—336.
2. * * *, *Max Plank Institut für Eisenforschung.* Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle Verlag Stahleisen, 1958.
3. * * *, *IRSID. Courbes de transformation des aciers de fabrication française.* **I**, 1953, **II**, 1956.
4. A. Hultgren, Revue de Métallurgie, **50**, 11—12 (1953).
5. B. Rotenstein, N. Drăgan, Studii şi cercetări de metalurgie, **IV**, *4* (1959).
6. — Studii şi cercetări de metalurgie, **V**, *3* (1960).
7. W. Steven, A. G. Haynes, Journ. Iron and Steel Inst., **183**, august (1956).
8. Л. М. Певзнер и сотрудники, Металловедение и обработка металлов, **10** (1956).
9. S. V. Radcliffe, E. C. Rollason, Journ. Iron and Steel Inst., **191**, *1* (1959).
10. Л.Н. Коган, Р.И. Энтин, Известия А Н СССР ОТН, **1** (1955).
11. W. Jellinghaus, A. Rose, H. Holetzko, Archiv für Eisenhüttenwesen, *5—6* (1954).
12. T. Ko. S. Cottrell, Journ. Iron and Steel Inst., **172**, nov. (1952).
13. Р., И. Энтин Металловедение и обработка металлов, *9—10* (1956).

COMPORTAREA LA COROZIUNE A PIESELOR DIN FONTĂ CENUȘIE CU SUDURI

DE

ST. ZĂMÎRCĂ, A. KATHREIN, P. ILIESCU și C. RIZESCU

Procesele de coroziune a aparaturii și elementelor de construcție din întreprinderile chimice își au particularitățile lor caracteristice și decurg în general foarte intens. Acizii, alcaliile și sărurile produse în cantități mari în uzinele chimice constituie mediile cele mai agresive față de metale, beton și alte materiale.

Deoarece tehnica chimică modernă merge pe calea intensificării proceselor tehnologice, folosindu-se temperaturi și presiuni ridicate, vid înaintat, viteze mărite de amestecare a reactivilor și substanțe chimice mai active, condițiile de exploatare a utilajului tehnologic devin din ce în ce mai complexe și mai grele.

La proiectarea construcțiilor și utilajelor destinate utilizării în condiții corosive, pe lîngă alegerea materialelor de construcție adecvate, cu specificarea mijloacelor de control a mediilor respective, se recomandă [1], să se țină seama de următoarele reguli simple bazate pe principiile coroziunii :

1. Evitarea cuplurilor galvanice în utilaje și construcții.

2. Evitarea condițiilor generatoare de cupluri de aerisire diferențială (în special în mediile slab acide și neutre), precum și de pile de concentrație provocate mai ales de fisurile sau rosturile din vecinătatea îmbinărilor cu ajutorul buloanelor sau niturilor, fapt care a dus la utilizarea de preferință a sudurilor ori de cîte ori a fost posibil.

3. Evitarea tensiunilor locale în materialele de construcție. În cazul cînd apariția lor este posibilă la sudură, prelucrarea mecanică sau în alte faze de fabricație, trebuie să se specifice detensionarea prin tratament termic.

4. Menținerea suprafețelor în stare netedă și de formă aerodinamică.

5. Menținerea unor rapoarte mici între suprafață și volum în special în cazul secțiunilor foarte mici.

6. Aplicarea unor standarde, stricte de fabricaţie şi efectuarea unui control frecvent.

De aceste principii trebuie să se ţină seamă şi la executarea utilajelor din fontă pentru industria chimică, bineînţeles luîndu-se în considerare şi particularităţile fontei în ceea ce priveşte comportarea la coroziune în diferite medii de electroliţi.

Problema rezistenţei la coroziune a construcţiilor şi utilajelor din fontă cu suduri nu a fost în general studiată, cercetările publicate pînă în prezent în acest sens fiind foarte puţine. Studii mai numeroase au fost consacrate problemelor de coroziune a oţelurilor sudate (în special în medii alcaline, fiind legate de fenomenul de „fisurare caustică" [3]), a sudurilor aliajelor de nichel, aluminiu şi magneziu şi mai ales a sudurilor la oţelurile austenitice de tip 18-8 [4].

În general, se consideră că la sudurile obişnuite ale oţelurilor şi fontelor, contrastul electrochimic între sudură şi metalul de bază este cu mult mai mic decît la sudurile efectuate cu aliaje de tip Sn—Pb [4]. La cele mai multe materiale „atacul" de-a lungul cordoanelor de sudură va fi cu atît mai slab cu cît porozitatea este mai redusă, conţinutul de O_2 al sudurilor este mai mic, iar reziduurile de flux în special cele care conţin cloruri sau floruri să fie fost cît mai mult îndepărtate prin sablare [5] sau alte metode mecanice.

Pentru a ajunge la unele concluzii în ceea ce priveşte rezistenţa la coroziune a pieselor din fontă cu suduri, considerăm că este necesară o analiză succintă a datelor din literatura de specialitate care se referă îndeosebi la coroziunea fontei nealiate şi la oţelurile nealiate şi slab aliate deoarece aceste materiale metalice prezintă o comportare asemănătoare în majoritatea mediilor de electroliţi.

Factorii principali care interesează în coroziunea fontei cenuşii sînt distribuţia atacului şi viteza de atac în diferite medii chimice.

Coroziunea fontei cenuşii este de obicei uniformă, iar rareori selectivă, sub formă de pittinguri (coroziune punctiformă) în funcţie de structura fontei şi de mediul înconjurător.

Deoarece factorul mediu înconjurător este foarte diferit şi are o influenţă dominantă asupra coroziunii, rezistenţa la coroziune a fontei cenuşii nu este considerată de obicei ca o proprietate specifică, viteza de coroziune servind în general numai drept ghid.

Viteza de coroziune a fontei cenuşii este determinată de o serie întreagă de factori :

— compoziţia fontei,
— prezenţa incluziunilor nemetalice,
— concentraţia, temperatura şi viteza de agitare a electrolitului,
— starea suprafeţei piesei metalice.

Deşi în mediile puternic acide atacul pieselor de fontă poate fi accelerat de dimensiunile şi distribuţia filamentelor de grafit, în cele mai multe cazuri acestea exercită numai o influenţă minoră asupra vitezei de coroziune.

Microstructura fontei cenuşii influenţează de asemenea asupra comportării acesteia la coroziune. Structurile din punct de vedere electrochimic

sînt în următoarea ordine de la cea mai anodică la cea mai catodică : ferită, perlită, fosfură, cementită, grafit [8].

Structura fină perlitică este cea mai preferată pentru o mai bună rezistență la coroziune.

Prezența unor porozități sau microcavități în corpul piesei de fontă este de nedorit, deoarece mărește viteza de coroziune.

La fel acționează și incluziunile nemetalice în special în mediile acide sau slab acide.

Viteza de coroziune a fontei cenușii crește în general cu temperatura și viteza relativă a mediului coroziv,datorită unei ionizări mai puternice a soluțiilor și creșterii solubilității produselor de coroziune respectiv datorită unei aerări mai puternice a soluției și îndepărtării peliculelor protectoare de oxizi sau grafit [16], [7].

COMPORTAREA LA COROZIUNE A FONTEI CENUȘII ÎN DIFERIȚI ELECTROLIȚI ȘI MEDII CHIMICE

1. *Acizi.* Fonta cenușie are o slabă rezistență la acizi minerali diluați sau de concentrații intermediare. Viteza de coroziune este foarte mare în acid clorhidric la toate concentrațiile și temperaturile. În acizi diluați prezența aerului sau a altor agenți oxidanți mărește viteza de coroziune.

Dacă viteza de coroziune a pieselor din fontă cenușie este limitată la cel mult 0,25 mm în soluții aerate moderat nu trebuie depășită concentrația de acid de 0,001 N [9].

În unele cazuri la viteze mici de mișcare, acizii concentrați ca sulfuric, azotic, cromic și fosforic tehnic pot forma pelicule protectoare care să mărească rezistența la coroziune a fontei cenușii [6].

Fonta cenușie este rezistentă la acid sulfuric concentrat de peste 64%, practic fiind folosită pentru concentrația de 85—98% H_2SO_4 [2]. Pentru acid sulfuric fumans sau cu conținut de SO_3 liber, nu sînt indicate piese de fontă cenușie datorită apariției unei coroziuni intercristaline de o anumită formă ca urmare a oxidării grafitului [9], [10].

Fonta cenușie prezintă de asemenea o bună rezistență în acid azotic 65—70%. La temperaturi moderate prezintă rezistență excelentă la amestecuri de acizi azotic și sulfuric concentrați, cu pînă la 20% apă. În amestec de 60% acid azotic și 10% acid sulfuric viteza de coroziune este de aproximativ 0,125 mm/an [9], [10].

Fonta cenușie prezintă o rezistență bună la acid cromic chiar și diluat, precum și la acid fosforic brut concentrat care conține impurități inhibitoare de arsen [10].

Fonta cenușie este în general folosită pentru distilării, la fabricarea acidului acetic, și acizilor grași însă soluțiile diluate și aerate de acizi organici pot produce o viteză de coroziune suficient de mare pentru ca să fie neeconomică. Coroziunea fontei cenușii de către acizii organici din gudronul de cărbune este de obicei slabă, între 0,05...0,25 mm/an la 371°C.

Procesul de coroziune al fontei cenușii în mediile acide are loc în special datorită depolarizării cu degajare de hidrogen fiind determinat

mai ales de microcuplurile datorită impurităților și filamentelor de grafit [2]. În acizi puternici coroziunea fontei are un caracter uniform iar în mediile slab acide iese în evidență tendința spre apariția ciupiturilor sau pittingurilor ca și în mediile neutre.

2. *Săruri și soluții de săruri-medii neutre.* Fonta cenușie cunoaște o largă răspîndire ca material de construcție în industria chimică în special în mediile chimice neutre. Numeroase săruri și soluții de săruri pot fi păstrate în vase de fontă fără a se produce o coroziune excesivă. Sărurile care hidrolizează cu formare de soluții alcaline cum sînt cianurile, silicații, carbonații și bicarbonații, sulfurile, prezintă o acțiune corozivă redusă. Coroziunea în sărurile care hidrolizează cu formare de soluții acide este mult mai puternică în special dacă sărurile sînt oxidante sau soluțiile sînt aerate [9]. Clorurile și sulfații metalelor alcaline dau soluții neutre în care fonta se corodează cu viteze relativ mici însă clorurile cele mai acide și de asemenea sulfații și acele săruri care hidrolizează ușor și sînt oxidante cum sînt compușii fierului (Fe^{+++}), mercurului (Hg^{++}) sînt mult mai agresive.

Sărurile oxidante cum sînt cromații, nitriții și nitrații, permanganații n t ușor corozive cînd sînt aproape neutre, dar produc viteze mari de coroziune în soluțiile slab acide. Sărurile de amoniu sînt destul de corozive pentru fontă, însă viteza de coroziune este mult atenuată de prezența NH_3, liber [9].

Din punct de vedere electrochimic procesul corosiv al fontei în mediile chimice neutre are loc în majoritatea cazurilor cu depolarizare de oxigen și este determinată fie de cuplurile tip peliculă-por fie de cuplurile de aerisire diferențială. În limite obișnuite compoziția fontei influențează puțin asupra rezistenței la coroziune. Practic rezistența la coroziune a fontei în mediile neutre la fel ca și în cele slab acide nu este determinată de compoziția sau structura ei, ci de rezistența peliculei de oxizi.

Datorită particularităților sale, procesul corosiv al fontei în mediile neutre tinde să se desfășoare de obicei sub formă de pittinguri (ciupituri).

Viteza de coroziune a fontei în mediile neutre crește de regulă cu mărirea concentrației soluției în săruri, atinge un maximum apoi scade datorită reducerii concentrației de oxigen dizolvat și a vitezei sale de difuzie din aer în soluție [11].

3. *Alcalii.* Rezistența la coroziune a fontei cenușii în medii alcaline este în general bună, și aproximativ echivalentă cu cea a oțelului [10]. Soluțiile alcaline diluate nu corodează fonta cenușie la orice temperatură, însă soluțiile fierbinți cu peste 30% concentrație vor ataca metalul cu degajare de hidrogen. Temperatura nu trebuie să depășească 80°C pentru concentrații pînă la 70% pentru ca vitezele de coroziune să fie în jur de 0,2 mm/an. Viteza de coroziune poate atinge 1,3...2,5 mm/an în soluțiile fierbinți o concentrație de peste 50%.

Soda caustică topită (la 680°C) atacă fonta cenușie cu o viteză inițială foarte mare — 20 mm/an. Totuși, cu timpul viteza de coroziune va scădea treptat [9]. Deoarece siliciul reduce foarte mult proprietățile de rezistență la coroziune a fontelor în mediile alcaline [2], fonta cenușie cu conținut scăzut de siliciu este folosită pentru construcția vaselor (creu-

zetelor) pentru topitură alcalină, obținîndu-se un preț de cost scăzut și o durată lungă de funcționare pentru piese cu pereți groși.

Fontele cenușii sînt de asemenea folosite pe scară largă la păstrarea hidroxidului de amoniu.

Exceptînd coroziunea uniformă a fontei în alcalii, se pune problema dacă și la acest material metalic se poate produce o coroziune intercristalină (uneori și transcristalină) frecvent întîlnită la construcțiile din oțel moale [12] în contact cu soluții concentrate de NaOH, la cazanele de abur [4] și de curînd semnalată și la uzinele de aluminiu care folosesc procedeul Bayer [3] cunoscută sub denumirea de *fisurare caustică* [13] sau de *fragilitate caustică* [4].

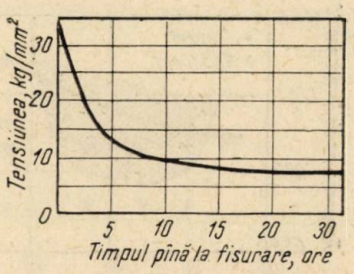


Fig. 1. — Influența tensiunilor asupra vitezei de coroziune fisurantă a oțelului moale în vaporii soluției 50% NH_4NO_3 (după V. V. Romanov).

Acest tip de coroziune face parte din categoria proceselor de coroziune sub tensiuni mecanice și a mai fost observat la oțelul de construcție 30 HGSA [14] și la oțelurile inoxidabile din clasa austenitică [15] în soluții alcaline și acide impurificate cu hidrogen sulfurat.

Fisurarea oțelurilor se produce de obicei acolo unde pot avea loc solicitări la tracțiune din cauza sarcinii impuse sau în prezența tensiunilor interne din metal (de exemplu regiunile din vecinătatea sudurilor) sau a tensiunilor diferențiale într-o construcție metalică [16].

Principalii factori care influențează asupra fisurării provocate de soluțiile alcaline la oțelurile moi sînt tensiunile, concentrația soluției și temperatura [3]. Se admite că acești factori ar fi interdependenți, astfel, de exemplu, o reducere a concentrației soluției în anumite limite să compenseze o ridicare a temperaturii.

Referitor la valoarea tensiunilor care ar provoca *fisurarea caustică* a oțelurilor, datele din literatură sînt contradictorii, cert este însă faptul că odată cu scăderea tensiunilor din metale, coroziunea provocată de tensiuni descrește vizibil și se pare că există tensiuni limită, funcție și de natura metalului și compoziția mediului coroziv [12], sub care aceasta practic nu s-a constatat (fig. 1).

În ceea ce privește influența concentrației și a temperaturii soluției de hidroxid de sodiu s-a stabilit prin încercări de laborator [17] că fisurarea oțelurilor moi crește pînă la o concentrație de 550 g/l Na_2O și se produce la temperaturi mai mari de 85°C. Concentrația optimă pentru formarea rapidă a fisurilor în soluții caustice ar fi cuprinsă între 155—260 g/l Na_2O (fig. 2).

Alături de factorii arătați mai înainte, care acționează asupra procesului de *fisurare caustică* trebuie luați în considerare și factorii metalurgici legați de structura materialului metalic.

Astfel în cazul oțelului feritic s-a stabilit o sensibilitate maximă la coroziunea sub tensiuni pentru o granulație grosieră [18].

În fenomenele de fisurare datorită coroziunii, transformările structurale determinate de tensiuni sau încălziri la temperaturi înalte pot juca un rol important [19], [20] în prezenţa unui mediu coroziv care să creeze o diferenţă de potenţial stabilă între constituienţii structurali.

S-a stabilit că în cazul oţelurilor moi, cu un conţinut de carbon mai mic de 0,1%, procesul de îmbătrînire care duce la precipitare de carburi (cementită terţiară) la limitele grăunţilor este un factor important în coroziunea provocată de tensiuni în soluţii de azotaţi şi că sensibilitatea oţelurilor la acest tip de coroziune este mult redusă prin creşterea conţinutului de carbon [21], [22].

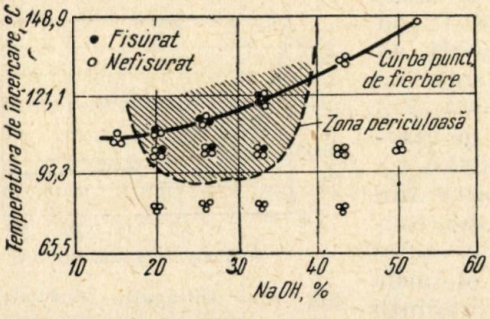


Fig. 2. — Domeniul de fisurare caustică (după F. T ö d t).

Procesul de îmbătrînire a oţelurilor moi este accentuat de tensiunile de serviciu şi de temperaturile înalte de funcţionare a instalaţiilor [23].

Practic, influenţa acestui factor a fost confirmată de cercetările efectuate de F. A. C h a m p i o n [3], la Uzinele British Aluminium Co. Ltd., unde primele fisuri provocate de soluţiile caustice au apărut la instalaţiile din oţel cu conţinut de carbon de 0,07%.

De aceea F. A. C h a m p i o n recomandă ca oţelurile pentru construcţiile metalice în contact cu soluţii alcaline, să corespundă standardului britanic B. S. 1633 conţinutul de carbon fiind de 0,15%.

Sudurile, în special cele prin suprapunere, afectează foarte mult rezistenţa instalaţiilor din oţel moale la *fisurarea caustică*, efectul lor fiind atribuit atît tensiunilor reziduale cît şi efectului de îmbătrînire [3], [4].

În instalaţiile uzinei British Aluminium Co. Ltd., care foloseşte procedeul Bayer, fisurile au apărut în special aproape de suduri, de obicei paralel cu ele, uneori perpendicular, dar au apărut şi la instalaţiile nituite [4].

Pentru reducerea susceptibilităţii la fisurare caustică se recomandă a se aplica un tratament de detensionare termică la 600—650°C (3) după cum se procedează în mod curent la fabricarea cazanelor de aburi.

În ceea ce priveşte fonta, în literatura de specialitate nu a fost semnalată sau studiată problema fisurării sale în medii alcaline. Astfel în lucrarea recentă a lui V. V. R o m a n o v [13], care foloseşte un bogat material documentar nu este indicat nici un caz de coroziune fisurantă în mediu alcalin ca şi în cele neutre sau acide, ale fontelor cu sau fără suduri.

Din cercetările efectuate de F. A. C h a m p i o n [3] reiese clar că la piesele şi instalaţiile din fontă nu s-a constatat nici o fisurare în mediile alcaline, cea mai convingătoare dovadă constituind-o folosirea cu succes a tăvilor de fontă în locul celor de oţel în unele ansamble de evaporatoare, fără a se indica însă, dacă s-au efectuat sau nu suduri.

Lipsa unor date mai precise privind rezistența pieselor din fontă cenușie la *fisurarea caustică* (în special cele cu suduri) pare a fi explicabilă, după părerea noastră, prin faptul că această problemă nu s-a ivit în mod practic, deoarece :

1. Luînd în considerare cercetările și recomandările lui F. A. Champion [3] fonta cenușie prezintă avantajul unui conținut de carbon ridicat, deci lipsa unor procese de îmbătrînire care să faciliteze fisurarea caustică (atît în timpul serviciului cît și la efectuarea unor suduri).

2. Ținînd seama de cercetările lui Urban, Boltan și Smith [25] rezistența practică a fontei la *fisurarea caustică* poate fi atribuită mai degrabă unui prag foarte înalt al tensiunii decît unei rezistențe absolute.

3. Cercetările efectuate pînă în prezent asupra problemelor de coroziune sub tensiuni au folosit, în general, materiale deformate plastic și mai puțin cele turnate.

Starea turnată este se pare mai puțin sensibilă la coroziunea sub tensiuni decît starea deformată plastic, fapt confirmat de unele cercetări pentru aliaje turnate pe bază de Al cu conținut de Mg pînă la 9% și la oțeluri inoxidabile de tip 18-8 [20]. Acest lucru nu a fost studiat la fonte sau oțeluri, în orice caz pentru fonte pare a fi un argument plauzibil în favoarea rezistenței sale la *fisurarea caustică*.

4. Nu s-au folosit pe scară largă, în industria chimică instalații din fontă sudate deoarece tehnologia sudării pieselor din fontă este practic mai dificilă decît cea a oțelurilor carbon.

4. *Medii organice și compuși sulfuroși.* Fonta cenușie este frecvent folosită pentru păstrarea alcoolilor metilic, etilic, butilic și amilic, de asemenea și pentru glicerină. Soluțiile de alcool și apă în prezența aerului pot provoca în unele cazuri o coroziune slabă [26]. Glicerina stocată în tancuri din aliaje feroase tinde să-și schimbe ușor culoarea. Țițeiul este necorosiv pentru fonta cenușie cu excepția cazului cînd este puternic sulfurat [27].

Fonta cenușie poate fi fără risc folosită în contact cu sulful pînă la 204°C cu condiția ca să nu existe aer în sulful lichid sau apă în sulful solid.

5. *Metale topite.* Fonta cenușie este folosită în construcția oalelor pentru topirea și păstrarea topiturilor metalice de Pb, Zn, Mg și Al [10]. Durata de lucru a unei oale din fontă cenușie este afectată de acțiunea a 3 factori :

1. Dizolvarea fontei de către metalul topit ;

2. Atacarea fontei de oxigenul sau sulful conținute de metalul topit sau zgură ;

3. Deteriorarea fontei la temperaturi înalte.

Dintre toți acești factori cel mai important este temperatura de lucru. Deși unele topituri metalice pot să dizolve fonta, vitezele de dizolvare fiind însă suficient de reduse, folosirea oalelor de fontă este practic economică.

Determinările experimentale. Pentru a se stabili dacă sudurile influențează asupra vitezei și caracterului coroziunii pieselor din fontă cenușie,

s-au făcut determinări de laborator, calitative, în diferite medii de electroliți, la temperatura camerei și la temperatura de fierbere a soluțiilor respective.

Pregătirea probelor. Pentru încercări s-au turnat bare de fontă cenușie cu dimensiunile 12 × 20 × 400 mm compoziția chimică a fontei fiind dată mai jos.

Din barele de fontă cenușie s-au pregăti tepruvete (12 × 20 × 80 mm) care prezentau suduri pe întreaga secțiune, sau numai goluri făcute în mod special și umplute prin sudură.

Sudura epruvetelor s-a făcut autogen folosind ca material de aport segmenți din fontă cenușie, iar ca flux borax cu 2% siliciu metalic praf.

Înainte de sudare probele au fost curățite la polizor (efectuîndu-se sudură în V) și preîncălzite la 550—600°C. După sudare probele s-au răcit încet în nisip pînă la temperatura de sub 100°C.

Analizele chimice ale epruvetelor, sudurii și segmenților sînt următoarele :

	C	Si	Mn	S	P
Epruvete	— 3,51	2,22	0,73	0,042	0,34
Sudură	— 3,40	1,89	0,65	0,042	0,21
Segmenți	— 3,56	2,30	0,75	0,042	0,37

Se observă compoziția chimică a sudurii asemănătoare cu cea a metalului de bază, fapt confirmat și de microstructură (fig. 3).

S-a folosit sudura oxiacetilenică deoarece această metodă este indicată [29], [30] ca una din cele mai sigure pentru obținerea unor rezultate uniforme, rezistență mecanică și prelucrabilitate bună.

Studiul microscopic efectuat pe majoritatea epruvetelor supuse încercărilor la coroziune arată că sudura și materialul de bază ale epruvetelor prezintă din punct de vedere metalografic o structură asemănătoare (perlitică) o diferență vizibilă fiind marcată de forma și mărimea filamentelor de grafit (fig. 3).

Calitatea sudurilor a fost bună în sensul că incluziunile nemetalice și porozitatea au fost foarte reduse și cu totul superficiale. Nu s-au constatat fisuri în vecinătatea sudurilor.

Pentru a se putea determina o eventuală influență a tensiunilor interne asupra comportării la coroziune a epruvetelor din fontă cenușie în suduri, s-au făcut încercări la coroziune în paralel pe epruvete nedetensionate și detensionate la 600°C timp de 2 ore.

Încercări la coroziune. Luînd în considerare condițiile obișnuite de folosire a pieselor din fontă cenușie arătate anterior, pentru încercările de laborator s-au ales următoarele medii chimice H_2SO_4, conc. 98%, soluții NaOH 30% cu sau fără adaos de clorură de sodiu (0,5% și 1% NaCl), soluție $Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3$, soluții de 5% HCl.

S-au folosit cîte două probe de același fel (detensionate sau nedetensionate), pentru o încercare, probele fiind puse în vase diferite.

I. Încercările la coroziune în acid sulfuric concentrat (98%) s-au efectuat la temperatura camerei (25°C) în vase de sticlă. Volumul de acid sulfuric concentrat a fost de 10 cm^3/cm^2 suprafața metalică.

Fig. 3. — Microstructura sudurii și a epruvetelor; se observă filamentele de grafit fine în sudură. $\times 100$; atac nital 2%.

La terminarea încercării, probele au fost spălate bine, și examinate cu atenție cu lupa și la microscop.

Nu s-a constatat o comportare diferită la coroziune a sudurii sau a regiunilor învecinate ei, atît la probele detensionate cît și la cele nedetensionate. Acest fapt este explicabil după părerea noastră prin însuși regimul termic folosit la sudarea pieselor din fontă.

II. Încercările în soluții 30% NaOH cu sau fără adaos de NaCl ca și cele în $Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3$ au avut drept scop punerea în evidență a unei eventuale susceptibilități la *fisurarea caustică* sau *fragilitate caustică* a pieselor din fontă cu suduri.

Pentru încercările de acest gen se recomandă de obicei (la oțeluri) folosirea unor probe tip Bügel sau Jones [28]. Aceste probe sînt deformate prin îndoirea simplă sau în jurul unui dorn și astfel prin tensionarea puternică a materialului metalic se accelerează procesul de *fisurare*.

În încercările noastre nu s-au folosit astfel de probe deoarece fonta în comparație cu oțelurile are o plasticitate redusă.

S-au folosit în paralel soluții de NaOH și de $Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3$, deoarece pînă în prezent nu există o decizie sigură pentru una din aceste soluții [11].

În America există preferința spre soluții de NaOH—30%.

Încercarea în soluție de $Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3/Ca(NO_3)_2$ 60% în greutate cu 5% H_2O și 5% $NH_4NO_4 \cdot H_2O$ 40%, recomandată în Stahl-Eisen Prüfblatt 1860—53 s-a dovedit sigură pînă acum pentru oțeluri [11] fiind o deplină concordanță între rezultatele de laborator și cele practice.

Folosirea soluțiilor de NaOH cu adaosuri de NaCl este justificată prin faptul că practic există o astfel de impurificare, iar ionul clor s-a dovedit un stimulator puternic al proceselor de coroziune fisurantă [4], [11], [12].

Încercările de laborator în soluțiile arătate s-au făcut în vase cu reflux la temperatura de fierbere. Volumul de soluție folosit a fost de 10 cm^3/cm^2 suprafața probă. Durata încercărilor a fost de 180 ore, soluțiile fiind schimbate după 48 ore de fierbere.

Cercetările cu lupă și la microscop a probelor supuse încercărilor de coroziune în aceste condiții, nu au pus în evidență fisuri caracteristice unui proces de *fisurare* sau *fragilitate caustică* coroziunea probelor fiind uniformă.

III. Încercarea în soluție de HCl 5%, un mediu puternic agresiv pentru fonta cenușie nealiată, a fost făcută în scopul determinării unui eventual contrast electrochimic între materialul de bază și sudura propriu-zisă. Încercările s-au făcut la temperatura camerei [25] în vase deschise, volumul de soluție 200 cm^3/cm^2 suprafața metalică, fără agitare.

După 10 zile de încercare (soluția fiind schimbată zilnic) au fost examinate probele spălate și curățate de stratul de grafit. Deși coroziunea a fost foarte puternică (reducerea în secțiune de 50%), distribuția atacului a fost uniformă, ceea ce indică că folosirea unor piese de fontă cu suduri în medii chimice mai agresive (posibilă uneori din considerente tehnico-economice) nu prezintă dificultăți.

CONCLUZII

Cu toate că în literatura de specialitate lipsesc date precise cu privire la comportarea la coroziune a pieselor din fontă cenuşie cu suduri, se poate considera ţinînd seama de cele arătate anterior cu privire la procesele de coroziune a fontelor în mediile chimice respective ca şi de rezultatele încercărilor noastre calitative de laborator, că sudurile nu afectează în mod deosebit rezistenţa la coroziune a utilajelor din fontă, bineînţeles dacă ele îndeplinesc anumite condiţii :

1. Să fie lipsite de fisuri, de o porozitate pronunţată care ar intensifica acţiunea cuplurilor de tip peliculă-por sau a pilelor de concentraţie în mediile neutre şi slab acide.
2. Să fie curăţate complet de reziduurile de flux prin sablare sau alte procedee mecanice.
3. Să fie lipsite de incluziuni nemetalice numeroase, pe întreaga secţiune a sudurii.
4. Să fie lipsite de tensiuni interne puternice.

Rezultă că folosirea pieselor din fontă cu suduri, este posibilă în mod practic, însă numai în cazul aplicării unei tehnologii de sudură bine pusă la punct şi a unui control riguros al sudurilor.

Este de remarcat faptul că în literatura de specialitate recentă se indică folosirea sudurii la repararea pieselor din fontă şi la corectarea imperfecţiunilor la piesele noi turnate [29], [30], rezultatele de pînă în prezent a noilor procedee de sudură facilitînd folosirea pe scară din ce în ce mai largă a fontei cenuşii în ansamble sudate.

Primită la redacţie la data de 13 mai 1961.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СЕРОГО ЧУГУНА СО СВАРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ.

РЕЗЮМЕ

Поведение чугунных деталей со сварными соединениями в различных коррозионных средах очень мало освещено в специальной технической литературе. В настоящей работе авторы, на основании изучения большого количества трудов по этому вопросу, делают теоретический обзор стойкости чугунных деталей со сварными соединениями и без них в различных коррозионных средах. В части работы с описанием опытов приводятся результаты испытаний, проведенных над образцами из нелегированного чугуна со сварными соединениями, причем в качестве наплавленного металла применялся сегментный чугун.

В выводах указывается, что правильно выполненное сварное соединение не уменьшает коррозионную стойкость чугунов как околошовной зоны, так и самого наплавленного металла.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Влияние напряжений на скорость коррозионного растрескивания мягкой стали в парах 50 %-го раствора NH_4NO_3 (по В.В. Романову).

Рис. 2. — Область каустической хрупкости (по Ф. Тодту).

Рис. 3. — Микроструктура сварного соединения и образцов; в сварном шве наблюдаются тонкие графитные нити; × 100; шлиф травленый в нитале 2 %.

COMPORTEMENT À LA CORROSION DES PIÈCES EN FONTE GRISE AYANT DES SOUDURES

RÉSUMÉ

Le comportement, dans les milieux corrosifs, de la fonte ayant des soudures figure très rarement dans les ouvrages techniques de spécialité. Les auteurs jettent un coup d'œil théorique sur cette question, en se fondant sur un grand nombre de travaux relatifs à la résistance des fontes, avec ou sans soudures, dans différents milieux corrosifs. Dans la partie expérimentale, ils donnent les résultats des essais effectués avec des échantillons de fonte non alliée pourvue de soudures et ayant comme matériau d'apport de la fonte pour segments.

Pour conclure, ils montrent qu'une soudure correctement exécutée n'affecte pas le comportement à la corrosion, aussi bien dans le voisinage de la soudure qu'aux endroits où se trouve le matériau d'apport.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Influence des tensions sur la vitesse de corrosion fissurante de l'acier mou, dans la vapeur de la solution à 50 % de NH_4NO_3 (d'après V. V. Romanov).

Fig. 2. — Domaine de fissuration caustique (d'après F. Tödt).

Fig. 3. — Microstructure de la soudure et des éprouvettes; on voit de fins filaments de graphite dans la soudure. 100 × ; attaque au nital à 2 %.

BIBLIOGRAFIE

1. R. V. JELINEK, Chemical Engineering, **65**, *23*, 151—154 (1958).
2. Г. В. АКИМОВ, *Теория и методы исследования коррозии металлов.* АН УССР, 1945.
3. F. A. CHAMPION, Chemistry and Industry, *28*, 967—975 (1957).
4. N. R. EVANS, *The corrosion and oxidation of metals.* London, 1960, 214.
5. A. J. LIEBMAN, Corrosion, *10*, 147 (1954).

6. A. J. LIEBMAN, *Cast metals handbook*. American Foundrymen's Society, 1954, 4th edition, 121 — 132.
7. F. LAQUE, *Cast Iron in the Process Industries*. Chemical Age, **53**, Nov. 3, 413—416 (1945).
8. F. N. SPELLER, *Corrosion*. Causes and Prevention McGraw Hill, London, 1951.
9. R. I. HIGGINS, *Corrosion of Cast Iron*. Journal of Research British Cast Iron Research Association, **6**, febr. 1956, 165—177.
10. N. G. FONTANA, *Corrosion*. Industrial and Engineering Chemistry, **43**, martie, 71 A—77 (1951).
11. F. TÖDT, Korrosion U., Korrosionsschutz. Berlin, 1955.
12. В. В. РОМАНОВ, *Коррозионное растрескивание металлов*, Машгиз, Москва, 1960, 133.
13. D. D. JONES, Corrosion Technology, *4*, *2*, februarie, 56 (1957).
14. Ф. Ф. АЖОГИН, *Коррозия и защита металлов*, Оборонгиз, Москва, 1957, 184.
15. F. BÖRSIG, Maschinenschaden, **30**, *5—6*, 50—54 (1957).
16. S. B. CLARK, Chemistry and Industry, *4*, 84—89 (1960).
17. A. A. BERK, W. F. WALDECK, Chemical Engineering, **57**, *6*, 235 (1950).
18. E. HOUDREMONT, H. BENNEK, H. WENTRUP, Techn. Mit. Krupp. Forsch. Berlin, *3*, III—131 (1940). Stahl und Eisen 60 (1940).
19. А. В. РЯБОЕНКОВ, В. М. НИКИФОРОВА, *Коррозия и защита металлов в машиностроении*. Москва, 1959.
20. F. C. ALTHOF, Korrosion, **IV** (1958).
21. C. E. PEARSON, R. N. PARKINS, Welding Research, **3**, *6* (1949).
22. R. N. PARKINS, Journal of Iron and Steel Inst., 172, 149, 174, 140 (1952).
23. J. J. WABER, H. J. MC. DONALD, Research Publ. Illinois Inst. Tech., *6*, 76, (1948).
24. Л. А. ГЛИКМАН, *Коррозионно-механическая прочность металлов*. Машгиз, Москва, 1955.
25. URBAN, BOLTAN, SMITH, Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs., **68**, 633 (1946).
26. A. W. SPITZ, *Alcohool Construction Materials*. Iron and Steel, Chemical Engineering, **58**, nov., 297 (1951).
27. L. SANDERSON, *Some notes on cast Iron*. Engineering and Boiler House Review, **6**, ian. 1952, 16—20; febr. 1952, 54—57.
28. E. SEIBEL, *Handbuch der Werkstoffprüfung*. **II**, 1958.
29. А. Е. АСНИС, В. И. ЛАТАШ, *Сварка чугуна*. Машгиз, Москва, 1959.
30. CHARLES F. WALTON *The gray iron castings Handbook*. Cleveland, 1959, 418.

OBȚINEREA BISMUTULUI DE ÎNALTĂ PURITATE DIN BISMUT TEHNIC INDIGEN, ÎN VEDEREA UTILIZĂRII SALE LA PREPARAREA UNOR ALIAJE CU PROPRIETĂȚI SEMICONDUCTOARE

DE

C. CLEPER

În R.P.R. s-a obținut recent bismut ca produs secundar al metalurgiei plumbului [1].

Puritatea bismutului astfel obținut variază între : 97,97% și 99,77%.

Proba care ne-a fost pusă la dispoziție pentru încercări are în medie următorul conținut de impurități :

Pb = 0,91%
Sb = 0,8%
Ag = 0,06%
Cu = 0,03%
Fe = 0,003%
Zn = 0,006%
Mg + Ca = 0,003%
As = urme

Datorită conținutului ridicat de elemente străine, bismutul tehnic nu poate fi utilizat ca atare pentru prepararea unor compuși cu proprietăți semiconductoare. În vederea obținerii unor asemenea compuși s-a ivit necesitatea purificării bismutului pus la dispoziție de una din uzinele metalurgice din țară.

În acest scop au fost studiate mai multe metode, urmărindu-se a se pune la punct, în fază de laborator, un proces tehnologic cît mai simplu și, în același timp, cît mai economic.

În cele ce urmează vor fi descrise încercările făcute și rezultatele lor.

I. PURIFICAREA PRIN RECRISTALIZAREA AZOTATULUI DE BISMUT

În literatură este indicată o metodă chimică [2] de obținere a bismutului spectral pur prin dizolvarea în acid azotic a bismutului tehnic și recristalizarea de 4 ori a azotatului de bismut astfel obținut.

Această metodă nu a dat rezultate satisfăcătoare în cazul bismutului nostru întrucît impuritățile incluse diferă atît calitativ cît și cantitativ, față de cele existente în metalul pentru care ea a fost pusă la punct. Astfel bismutul indigen conține de aproximativ 20—200 ori mai mult plumb și în plus apare stibiul în procent destul de ridicat, elemente a căror solubilitate în soluție azotică se apropie de cea a azotatului de bismut.

Dăm mai jos rezultatele analizei spectrale semicantitative *) a azotatului de bismut obținut la a 4-a cristalizare, care confirmă ineficacitatea aplicării metodei de purificare prin recristalizarea azotatului de bismut în cazul bismutului romînesc.

Ordinul de mărime al conținutului de impurități este :

$$\begin{aligned} Sb &= 0{,}5-1\% \\ Pb &= 1\% \\ Cu &= 0{,}01\%-0{,}1\% \\ Ag &= 0{,}001\% \\ Fe &< 0{,}001\% \end{aligned}$$

Încercările de a îndepărta în prealabil argintul și plumbul sub formă de clorură, fie prin precipitare cu acid clorhidric și filtrare, fie prin trecerea soluției de azotat de bismut printr-o coloană de cărbune activat îmbibat cu acid clorhidric, urmate de o purificare ulterioară prin recristalizare, nu au condus la rezultate cu mult mai bune și în plus au îngreunat operațiunile.

În tabela 1 sînt arătate comparativ rezultatele analizelor spectrale semicantitative indicînd ordinul de mărime al impurităților în soluția eliberată de argint și plumb.

Tabela 1

Ordinul de mărime al impurităților conținute în soluția de azotat de bismut, după îndepărtarea argintului și plumbului prin:

a. Precipitarea cu acid clorhidric și filtrarea clorurilor greu solubile	*b.* Trecerea soluției printr-o coloană de cărbune activat îmbibat cu acid clorhidric
Sb = 0,1—1 %	Sb = 0,1—1 %
Pb = 0,01 %	Pb = 0,01—0,1 %
Ag = 0,001 %	Ag = 0,001 %
Fe = 0,001 %	Fe = 0,001 %
Cu = 0,01 %	Cu = 0,01 %
Zn = 0,01 %	

*) Analizele spectrale semicantitative au fost efectuate de tov. ing. M. Petrescu și fiz. V. Triță.

Ca urmare a rezultatelor indicate, se impune fie încercarea de a rafina bismutul pe altă cale, fie completarea metodei de purificare prin recristalizarea azotatului de bismut.

II. PURIFICAREA PRIN PRECIPITAREA OXALATULUI DE BISMUT GREU SOLUBIL

Această metodă chimică de purificare a bismutului care a fost elaborată, se bazează pe o proprietate cunoscută [3] a oxalatului de bismut de a fi practic insolubil în soluții diluate de acid azotic, spre deosebire de oxalații altor metale, de exemplu plumb, argint, cupru, fier etc. de care se poate astfel separa.

Metoda constă în precipitarea la rece, în soluție de acid azotic diluat a oxalatului de bismut cu ajutorul unei soluții 0,1 M de acid oxalic.

Pentru stabilirea posibilităților de purificare a bismutului nostru prin precipitarea sa sub formă de oxalat sau printr-o metodă combinată (recristalizare a azotatului urmată de precipitarea oxalatului) s-au făcut o serie de încercări după cum urmează :

1. S-a variat aciditatea soluției în care s-a precipitat ulterior oxalatul pentru a se stabili influența acidității asupra îndepărtării impurităților.

2. S-a studiat influența dizolvării și reprecipitării oxalatului de bismut asupra micșorării conținutului de impurități.

3. S-a încercat posibilitatea scăderii consumului de reactivi, înlocuindu-se reprecipitarea oxalatului de bismut prin hidroliza azotatului de bismut.

4. S-a urmărit ridicarea purității produsului obținut combinîndu-se metoda de purificare prin recristalizare cu cea de separare a bismutului sub formă de oxalat greu solubil.

Schemele de lucru sînt arătate în tabela 2.

În tabela 3 este indicat ordinul de mărime al impurităților conținute în produșii rezultați prin aplicarea metodei II cu variantele sale.

Toate sărurile de bismut rezultate din încercările de purificare a metalului prin cele două metode chimice au fost uscate în etuvă la 60°C, calcinate în creuzet de sintercorund sau, în lipsa acestuia, în creuzet de cuarț pînă la obținerea sesquioxidului galben de bismut care a fost apoi redus și topit cu o cantitate de 5 ori mai mare dintr-un amestec în părți egale de cianură de potasiu și hidroxid de sodiu.

Metalul astfel redus, după spălare cu apă distilată a fost ținut 15—30 secunde în soluție 5% acid azotic, spălat din nou cu apă și cu alcool și uscat.

S-a încercat și o reducere mai puternică a bismutului prin topirea sa în curent de hidrogen [2] utilizîndu-se o nacelă de grafit care a fost introdusă într-un cuptor tubular, la o temperatură a tubului refractar de 400°C, durata de menținere fiind de 20 minute. Bismutul topit a fost turnat într-o lingotieră de laborator, fără a suferi o reoxidare.

Tabela

Schemele de lucru în cazul purificării bismu

1	2	3	4	5
Bismutul tehnic s-a dizolvat în acid azotic 5%	Bismutul tehnic s-a dizolvat în acid azotic 18%	Bismutul tehnic s-a dizolvat în acid azotic 5%	Bismutul tehnic s-a dizolvat în acid azotic 5%	Bismutul tehnic s-a dizolvat în acid azotic concentrat
↓	↓	↓	↓	↓
S-a precipitat oxalatul de bismut cu o soluție 0,1 M de acid oxalic	S-a precipitat oxalatul de bismut cu o soluție 0,1 M de acid oxalic	S-a precipitat oxalatul de bismut cu o soluție 0,1 M de acid oxalic	S-a precipitat oxalatul de bismut cu o soluție 0,1 M de acid oxalic	S-a recristalizat de 4 ori azotatul de bismut
		↓	↓	↓
		Precipitatul s-a dizolvat în acid azotic concentrat la cald	Precipitatul s-a dizolvat în acid azotic concentrat la cald	Produsul ultimei cristalizări s-a dizolvat în acid azotic 5%, la cald
		↓	↓	↓
		S-a diluat soluția până la o concentrație de 5% a acidului azotic; s-a repetat precipitarea oxalatului de bismut	S-a diluat soluția până la completa hidroliză a azotatului bazic de bismut	S-a precipitat oxalatul de bismut cu o soluție 0,1 M de acid oxalic

*) În toare cazurile reactivii utilizați au fost de maximă puritate.
La toate operațiunile punctului 3 și următoarele s-a utilizat apă deionizată în locul apei distilate.

2

tului sub formă de oxalat greu solubil *)

6	7	8	9
Bismutul tehnic s-a dizolvat în acid azotic concentrat	Bismutul tehnic s-a dizolvat în acid azotic concentrat	Bismutul tehnic s-a dizolvat în acid azotic concentrat	Bismutul tehnic s-a dizolvat în acid azotic concentrat
↓	↓	↓	↓
S-a recristalizat de 4 ori azotatul de bismut	S-a recristalizat de 4 ori azotatul de bismut	S-a recristalizat de 4 ori azotatul de bismut	S-a recristalizat de 4 ori azotatul de bismut
↓	↓	↓	↓
Produsul ultimei cristalizări s-a dizolvat în acid azotic 18 % la cald	Produsul ultimei cristalizări s-a dizolvat în acid azotic, după care s-a adăugat acid sulfuric 40 %	Produsul ultimei cristalizări s-a dizolvat în acid azotic 5 % la cald	Produsul ultimei cristalizări s-a dizolvat în acid azotic 5 % la cald
↓	↓	↓	↓
S-a precipitat oxalatul de bismut cu o soluție 0,1 M de acid oxalic	Soluția s-a evaporat pînă la degajarea vaporilor de anhidridă sulfurică. După răcire și diluare pînă în apropierea hidrolizei, s-a filtrat sulfatul de plumb	S-a precipitat oxalatul de bismut cu o soluție 0,1 M de acid oxalic	S-a precipitat oxalatul de bismut cu o soluție 0,1 M de acid oxalic
	↓	↓	↓
	În soluție s-a precipitat oxalatul de bismut cu o soluție 0,1 M de acid oxalic	Precipitatul s-a dizolvat în acid azotic concentrat, la cald	Precipitatul s-a dizolvat în acid clorhidric concentrat
	↓	↓	↓
	Precipitatul s-a dizolvat în acid clorhidric concentrat	Soluția diluată s-a alcalinizat cu amoniac în prezență de turnesol	Soluția diluată s-a alcalinizat cu amoniac în prezență de turnesol
	↓		
	În soluția diluată pînă aproape de hidroliză s-a repetat precipitarea oxalatului de bismut		

Tabela

Rezultatele analizelor spectrale semicantitative indicînd ordinul de

1 %	2 %	3 %	4 %
Ag = 0,001 Pb = 0,01 Sb = 0,01 Fe = 0,001	Ag = 0,001 Pb = 0,05 Sb = 0,01 – 0,1 Fe < 0,001 Ca = 0,001	Ag < 0,001 Pb = 0,01 Sb = 0,01 Fe < 0,001	Ag < 0,001 Pb = 0,01 Sb = 0,01 Fe < 0,001

III. PURIFICAREA PRIN CEMENTAREA URMELOR DE ARGINT

În literatura sovietică de specialitate este menționată o metodă de rafinare [4] pe cale hidrometalurgică a bismutului.

Purificarea constă în îndepărtarea majorității argintului și a unei părți din plumb sub formă de clorură greu solubilă, din soluția bismutului în acid azotic, urmată de cementarea urmelor de argint pe o coloană de bismut.

Bismutul sovietic asupra căruia s-a aplicat metoda este însă mult mai pur (cantitatea totală de impurități fiind de ordinul 1.10^{-4}—1.10^{-2}%).

În plus, impuritatea principală fiind argintul, eforturile s-au îndreptat spre îndepărtarea acestuia, ceea ce s-a reușit cu succes.

În cazul bismutului romînesc, care are un conținut mult mai mare de impurități și al cărui principal element străin este plumbul, s-a ivit necesitatea de a adapta metoda de rafinare hidrometalurgică în vederea unei eventuale aplicări a ei.

Astfel, soluția bismutului tehnic în acid a fost tratată integral conform metodei sovietice, iar ulterior soluției rezultate i s-a adăugat un volum egal de acid sulfuric 50% și a fost evaporată pînă la vapori de anhidridă sulfurică, răcită, diluată, iar după 24 ore s-a filtrat sulfatul de plumb depus.

Cu toate acestea rezultatele analizei spectrale semicantitative indică încă prezența următoarelor impurități, de ordinul de mărime :

$$Pb < 0{,}05\%$$
$$Sb = 0{,}1\%$$
$$Ag < 0{,}001\%$$

IV. PURIFICAREA PE CALE ELECTROLITICĂ

Metodele cunoscute în literatură pentru rafinarea bismutului pe cale electrolitică [5], [6] se bazează pe faptul că acesta este mai electropozitiv decît majoritatea metalelor conținute de el ca impurități ; depunerea sa catodică decurgînd din acest motiv în bune condiții.

Datorită procentului ridicat de elemente străine pe care-l conține bismutul indigen, s-a găsit necesar ca purificarea să fie făcută în două

3

mărime al impurităților în produșii finali ai schemelor de lucru

5 %	6 %	7 %	8 %	9 %
Ag $<0,001$ Pb $= 0,01$	Ag $<0,001$ Pb $= 0,01$ Sb $= 0,01$	Ag $<0,001$ Pb $= 0,001$	Ag $<0,001$ Pb $<0,01$	Ag $<0,001$ Pb $<0,01$

stadii : o primă electroliză în care se îndepărtează majoritatea impurităților, urmată de o purificare mai înaintată, printr-o nouă depunere catodică.

În principiu, purificarea se face utilizînd anozi solubili din bismut tehnic și catozi din bismut spectral pur sau de grafit spectral pur. În cazul de față s-a utilizat *la prima electroliză* un anod format dintr-o placă de bismut tehnic și un catod de grafit spectral pur.

Electrolitul a fost obținut prin dizolvarea a 50 g bismut tehnic în 120 cm^3 acid azotic concentrat.

Soluția a fost încălzită pînă la eliminarea vaporilor de hipoazotită, a fost răcită și i s-a adăugat cantitatea de acid clorhidric necesară completei precipitări a clorurii de argint și a clorurii plumboase și un exces de 100 cm^3 de acid clorhidric. Soluția decantată se fierbe puternic timp de 10 minute pentru îndepărtarea clorului și a clorurii de stibiu volatile.

În vederea împiedicării într-o oarecare măsură a depunerii impurităților la catod, s-a adăugat electrolitului 10 g/l sulfat de amoniu [7].

Densitatea de curent utilizată nu a depășit 100 A/m^2 deși aceasta a condus la randamente mici de curent. La o scădere și mai mare a randamentului a dus și faptul că s-a lucrat fără o agitare permanentă a soluției în timpul electrolizei, din lipsa unei diafragme adecvate.

Electroliza a fost efectuată la temperatura camerei ; distanța între electrozi s-a menținut la 15 cm, iar aciditatea indicată mai sus pentru electrolit a fost respectată deoarece s-a constatat că o variație a pH-ului electrolitului conduce fie la obținerea unui depozit spongios și neaderent, fie la un depozit negru de compoziție superoxidică.

Același lucru se observă cînd se lucrează cu o densitate prea mare de curent, în care caz depunerea fiind mai rapidă, sînt antrenate și unele impurități.

Pentru *electroliza a doua*, s-a întrebuințat ca anod, catodul primei electrolize, iar drept catod o bară de bismut spectral pur.

Electrolitul a fost preparat astfel : 25 g de azotat de bismut purificat prin 4 cristalizări au fost dizolvate în 50 cm^3 acid clorhidric concentrat. Soluția a fost diluată cu apă pînă la apariția unui precipitat de oxiclorură de bismut care prin agitare dispare.

Restul factorilor, densitatea de curent, temperatura, distanța între electrozi, sînt identice electrolizei prime.

Datorită duratei mari a electrolizei, ca urmare a densității mici de curent utilizate, metalul depus se oxidează, fapt care necesită reducerea

și topirea lui cu amestec de cianură de potasiu și hidroxid de sodiu care, la nevoie, poate fi urmată de topirea lui în curent de hidrogen.

Metalul obținut prin topirea reducătoare (cu amestec de cianură-hidroxid alcalin) a fost supus analizei spectrale semicantitative. În tabela 4 este indicat ordinul de mărime al impurităților conținute.

Tabela 4

Rezultatele comparative ale analizei spectrale semicantitative asupra bismutului obținut pe cale electrolitică

Produsul electrolizei I	Produsul electrolizei II
Ag = 0,001 %	Ag $\leqslant$ 0,001 %

CONCLUZII

Încercările făcute au arătat că purificarea bismutului prin simplă recristalizare a azotatului de bismut nu este suficient de înaintată, ca și în cazul purificării prin simpla precipitare a oxalatului de bismut.

Utilizarea unei metode combinate de recristalizare a azotatului de bismut urmată de precipitarea și reprecipitarea oxalatului de bismut conduce la obținerea unui bismut cu un conținut de plumb și de argint de ordinul 1.10^{-3} și care poate fi utilizat la obținerea unor aliaje cu proprietăți semiconductoare. Metoda are dezavantajul unui consum ridicat de reactivi și al unui număr mare de operațiuni, randamentul fiind de 90% pe probe de cîte 100 g bismut tehnic.

Metoda de purificare a bismutului prin cementare, cu adaptările necesare, nu este indicată în cazul nostru, întrucît atrage după sine introducerea unor faze suplimentare ceea ce determină ridicarea prețului de cost fără ca prin aceasta conținutul impurității celei mai dăunătoare — plumbul — să fie scăzut în mod corespunzător.

Purificarea prin electroliză conduce la obținerea unui bismut de înaltă puritate conținînd ca singură impuritate argintul de ordinul 1.10^{-3}. În ceea ce privește prețul de cost consumul de energie electrică — valorile atinse sînt mici — este compensat de micșorarea cantității de reactivi necesari față de celelalte metode.

Rezultatele analizelor spectrale arată că este suficientă o singură electroliză, întrucît în cel de-al doilea stadiu nu s-ar obține o purificare cu mult mai înaintată.

Marele dezavantaj al purificării prin electroliză îl constituie randamentele scăzute de curent care conduc la creșterea prețului de cost; totuși introducerea acestei metode este justificată de obținerea unui produs care satisface, din punctul de vedere al purității, cerințele deosebite pe care le ridică producția de semiconductori.

Primită la redacție la data de 13 mai 1961.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООЧИЩЕННОГО ВИСМУТА ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОМЫШЛЕННОГО ВИСМУТА С ЦЕЛЬЮ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СПЛАВОВ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

РЕЗЮМЕ

Были выполнены лабораторные испытания очистки отечественного висмута, вырабатываемого на заводе находящемся в РНР.

Испытания по очистке проводились химическим, гидрометаллургическим и электрохимическим способами. Повидимому, наиболее подходящими являются:

a — химический метод очистки путем рекристаллизации азотнокислого висмута, удаления свинца и выделения висмута в виде труднорастворимой соли кислощавельной кислоты (окислата);

b — электрохимический метод с применением графита, а в качестве электролита — раствор хлорид висмута в избытке соляной кислоты.

Металлический висмут, полученный по способу *a* содержит примеси в виде серебра или свинца в количестве порядка 1.10^{-3}, а полученный по способу *b* содержит только серебро в количестве порядка 1.10^{-3}.

Недостатками предлагаемых методов являются большой расход реактивов, а также многочисленность операций, и, соответственно, пониженный к.п.д. тока.

OBTENTION DE BISMUTH D'UNE GRANDE PURETÉ À PARTIR DU BISMUTH ORDINAIRE INDIGÈNE, EN VUE DE SON UTILISATION POUR LA PRÉPARATION D'ALLIAGES À PROPRIÉTÉS SEMI-CONDUCTRICES

RÉSUMÉ

L'auteur fait au laboratoire des essais de purification du bismuth indigène en vue d'obtenir la pureté la plus avancée.

Il procède à la purification par diverses voies : chimique, hydrométallurgique et électrochimique. Il obtient les meilleurs résultats en appliquant :

a) la méthode de purification par recristallisation de l'azotate de bismuth, suivie par l'élimination du plomb et la séparation du bismuth sous forme d'oxalate peu soluble ;

b) la méthode électrochimique, en utilisant comme cathode du graphite d'une pureté spectrale, et comme électrolyte une solution de chlorure de bismuth dans un excès d'acide chlorhydrique.

Le bismuth métallique obtenu par la méthode *a*) contient comme impuretés de l'argent et du plomb, de l'ordre de 1.10^{-3}, et celui obtenu par la méthode *b*) ne contient que de l'argent, de l'ordre de 1.10^{-3}.

Les inconvénients des méthodes proposées résident dans la grande consommation de réactifs et les nombreuses opérations à accomplir, respectivement dans le faible rendement de courant.

BIBLIOGRAFIE

1. G H. ROSINGHER, M. FRUCHTER, M. SCUMPU, G. FRUMOSU, V. MERCEA, A. MOSCOVICI, *Valorificarea metalelor însoțitoare din subprodusele metalurgiei neferoase.* Cercetări de metalurgie, M. I. G. Inst. de cercet. metalurgice, *1* (1958).
2. K. PÄTZ, *Höchstreinigung einiger Elemente für Verwendung als Halbleitermaterial*, **1**, *7—10*, 564 (1959).
3. M. VANCEA, M. VOLOSNIUC, *Determinarea gravimetrică rapidă a bismutului ca oxalat de bismut*, Studii și cercetări de chimie, Cluj, *2*, 283 (1959).
4. Н. П. САЖИН, Р. А. ДУЛКИНА, *Получение металлического висмута высокой чистоты.* Исследования в области геологии, химии и металлургии, p. 132. Доклады советской делегации на международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1955.
5. ULLMANN, *Enzyklopädie der technischen Chemie.* 2. Aflage, **10**, 507, 511.
6. GMELIN, *Handbuch der anorganischen Chemie. Wismut*, 91, 181.
7. P. M. GRUZENSKY, W. J. CRAWFORD, *A qualitative evaluation of several electrolytes for electrorefining Bi.* C. A. 50 ; 4678a (1959).

TRANSFORMĂRILE ȘI REACȚIILE HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU MARIN CU DIFERIȚI MINERALIZATORI-FONDANȚI ÎN TIMPUL ARDERII DE DESHIDRATARE ȘI SINTERIZARE

DE

AL. BRANISKI, A. KATHREIN, C. ST. IONESCU și S. FRUCHTER

1. INTRODUCERE

Mineralizatorii-fondanți obișnuiți utilizați la sinterizarea oxidului de magneziu marin [1] sînt compuși silicioși, aluminoși sau feroși, cu preț de cost foarte redus. Ne-am propus a folosi ca mineralizatori-fondanți în această lucrare compușii naturali : serpentin, steril silicios de flotație, bauxită feruginoasă și minereu de fier, iar pentru lămurirea reacțiilor chimice de bază : silicagel și compușii chimici puri hidroxid de aluminiu $Al(OH)_3$ și hidroxid de fier $Fe(OH)_3$.

Reacțiile chimice care intervin în timpul arderii între oxidul de magneziu pur și compușii puri ca bioxid de siliciu, oxid de aluminiu și oxid de fier au fost cercetate în decursul anilor de foarte mulți cercetători.

Cu reacțiile dintre magnezie și silice s-au ocupat G. Tamman și H. Halsing [2], W. Jander și J. Wuhrer [3], cît și I. G. Bubenin [4].

Reacțiile chimice dintre magnezie și alumină au fost studiate de R. Rieke și K. Blicke [5] și F. Lipinski [6], iar reacțiile dintre magnezie și oxid feric de C. Koeppel [7] și alții.

Folosind potențiometrul electronic automat pentru trasarea curbelor termice diferențiale, P. P. Budnikov și S. G. Tresviatski [8] cercetează în 1955 deshidratarea hidroxidului de magneziu pur.

Se cunosc multe publicații tehnico-științifice despre reacțiile dintre oxidul de magneziu provenit din magnezite, brucite etc. și diferiți mineralizatori-fondanți folosiți ca adaosuri de sinterizare. Un studiu asupra ansamblului reacțiilor care intervin în timpul sinterizării oxidului de magneziu marin în funcție de diferiți mineralizatori-fondanți nu a fost totuși publicat pînă în prezent.

Scopul prezentei lucrări a fost de a stabili felul şi ordinea reacţiilor care au loc în timpul arderii de deshidratare şi sinterizare a hidroxidului de magneziu marin şi mineralizatorii-fondanţi obişnuiţi, în vederea lămuririi proceselor fizice şi chimice de formare şi creştere a cristalelor de periclaz, materia primă de bază a refractarelor bazice magnezitice şi cromomagnezitice.

II. PARTE EXPERIMENTALĂ

1. MATERIILE PRIME FOLOSITE

În studiul de faţă s-au utilizat ca materii prime hidroxid de magneziu marin şi oxidul de magneziu marin rezultat din calcinarea la 1000°C a acestui hidroxid, alături de serpentin, steril silicios de flotaţie, bauxită feruginoasă, minereu de fier şi silicagel, a căror compoziţie chimică este arătată în tabela 1.

Tabela 1

Compoziţia chimică a materiilor prime folosite

%	Hidroxid de magneziu marin	Oxid de magneziu marin	Serpentin	Steril de flotaţie	Bauxită feruginoasă	Minereu de fier	Silicagel
SiO_2	0,48	0,74	31,60	61,80	4,50	17,70	90,80
Fe_2O_3	0,28	0,43	10,10	10,90	35,00	80,60	—
Al_2O_3	0,60	0,93	1,90	15,10	49,60	—	—
CaO	2,45	3,80	urme	5,20	—	1,70	—
MgO	60,70	94,10	38,20	4,80	—	—	—
Cr_2O_3	—	—	0,50	—	—	—	—
MnO	—	—	—	—	—	1,40	—
P.C.	35,49	—	18,20	2,00	10,70	2,20	7,50
Total :	100,00	100,00	100,50	99,80	99,80	—	98,30

Au mai fost folosiţi ca mineralizatori-fondanţi şi hidroxid de aluminiu $Al(OH)_3$ şi hidroxid de fier $Fe(OH)_3$ chimic puri.

2. AMESTECURILE STUDIATE ŞI ARDERILE EFECTUATE

Din oxid de magneziu marin calcinat la 1000°C şi mineralizatorii-fondanţi indicaţi, mojaraţi şi trecuţi prin sita de 4 900 ochiuri pe cm^2, s-au făcut 11 amestecuri diferite. Felul şi proporţia adausurilor sînt arătate în tabela 2.

S-a mai făcut o a doua serie de 11 amestecuri (11 probe) echivalente din hidroxid de magneziu marin şi aceleaşi adaosuri, în proporţie astfel calculată, ca după deshidratarea hidroxidului de magneziu şi a adaosurilor respective să rezulte exact acelaşi raport între diferiţii oxizi ca cel indicat în tabela 2.

Din aceste amestecuri s-au elaborat prin presare hidraulică de 30 kg/cm² 160 probe cilindrice de 50 mm Ø și 15 mm înălțime.

Tabela 2

Felul și proporția adaosurilor folosite ca mineralizatori și fondanți

Proba	Mineralizatori-fondanți adăugați %	Echivalent % chimic pur		
		SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
1	8,12 silicagel	7,50	—	—
2	11,47 $Al(OH)_3$	—	—	7,50
3	10,05 $Fe(OH)_3$	—	7,50	—
4	4,06 silicagel + 5,74 $Al(OH)_3$	3,75	—	3,75
5	4,06 silicagel + 5,02 $Fe(OH)_3$	3,75	3,75	—
6	5,74 $Al(OH)_3$ + 5,02 $Fe(OH)_3$	—	3,75	3,75
7	2,71 silicagel + 3,82 $Al(OH)_3$ + 3,35 $Fe(OH)_3$	2,50	2,50	2,50
8	10,00 serpentin	3,16	1,01	0,19
9	7,50 steril silicios de flotație	4,63	0,82	1,13
10	7,50 bauxită feruginoasă	0,34	2,62	3,72
11	7,50 minereu de fier	1,33	6,04	—
0	Fără adaosuri	—	—	—

Arderile diferitelor probe s-au făcut într-un cuptor electric cu baghete de silită la : 900, 1000, 1100, 1200 și 1300°C, cît și într-un cuptor de laborator cu gaz metan la temperaturile de 1570, 1670 și 1740°C.

3. COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PROBELOR SINTERIZATE

În timpul calcinării și sinterizării, hidroxidul de magneziu marin și mineralizatorii-fondanți se deshidratează și reacționează împreună, dînd pe lîngă periclaz o serie de compuși ceramici secundari, care învelesc și cimentează cristalele de periclaz.

Compoziția chimică a diferitelor probe după sinterizare este arătată în tabela 3.

Tabela 3

Compoziția chimică în % a probelor după sinterizare

Proba	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	Cr_2O_3
1	87,53	7,66	0,40	0,86	3,53	—
2	87,53	0,68	0,40	7,84	3,53	—
3	87,53	0,68	7,37	0,86	3,53	—
4	87,53	4,17	0,40	4,35	3,53	—
5	87,53	4,17	3,88	0,86	3,53	—
6	87,53	0,68	3,88	4,35	3,53	—
7	87,53	3,01	2,72	3,19	3,53	—
8	90,47	3,60	1,33	1,03	3,51	0,05
9	88,01	5,00	1,15	1,92	3,90	—
10	88,20	1,01	2,86	4,36	3,56	—
11	87,54	1,92	6,02	0,86	3,65	—
0	94,10	0,74	0,43	0,93	3,80	—

4. COMPOZIŢIA MINERALOGICĂ A PROBELOR SINTERIZATE

Din compoziţia chimică a probelor sinterizate a fost calculată compoziţia mineralogică a acestora. Ea este indicată în tabela 4.

Constituenţii mineralogici ai oxidului de magneziu marin sinterizat cu adaosurile din tabela 2 sînt : periclazul, în proporţie de 79,40—87,47%, iar în proporţie de maximum 9,83 % : feritul de magneziu $MgO.Fe_2O_3$, spinelul obişnuit $MgOAl_2O_3$, forsteritul $2MgO.SiO_2$, monticelitul $CaO\text{-}MgO.SiO_2$, brownmilleritul $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$, merwinitul $3CaO.MgO.2SiO_2$, silicatul dicalcic $2CaO.SiO_2$, feritul dicalcic $2CaO.Fe_2O_3$, aluminatul monocalcic $CaO.Al_2O_3$ etc.

Tabela

Compoziţia mineralogică calculată în

Proba	MgO	$MgO.Al_2O_3$	$MgO.Fe_2O_3$	$MgO.Cr_2O_3$	$2MgO.SiO_2$	CaO	$2CaO.Fe_2O_3$
1	79,40	1,20	0,50	—	9,05	—	—
2	85,77	6,26	—	—	—	—	—
3	86,16	—	6,86	—	—	—	0,90
4	82,68	6,06	0,50	—	0,91	—	—
5	83,18	1,20	4,85	—	0,91	—	—
6	85,21	3,81	1,70	—	1,59	—	—
7	84,15	4,43	3,40	—	—	—	—
8	87,47	1,43	1,66	0,06	—	—	—
9	83,10	2,67	1,44	—	1,91	—	—
10	85,70	3,81	0,40	—	2,36	—	—
11	85,72	1,16	7,46	—	—	—	—
12	94,10	—	—	—	—	0,04	—

5. CARACTERISTICILE TEHNOLOGICE ALE PROBELOR CERCETATE

a. *Hidratarea şi carbonatarea probelor arse în decursul depozitării*

Umezeala şi bioxidul de carbon din atmosferă hidratează şi carbonatează mai mult sau mai puţin rapid oxidul de calciu liber şi diferiţii constituenţi mineralogici, pe bază de calciu şi relativ încet periclazul şi diferiţii contituenţi mineralogici pe bază de magneziu, aceasta cu atît mai mult cu cît temperatura de sinterizare sau calcinare a fost mai redusă, iar durata şi temperatura de depozitare a fost mai mare.

Se formează astfel în primul rînd hidroxid de calciu $Ca(OH)_2$ şi carbonat de calciu $CaCO_3$, iar în al doilea rînd hidroxid de magneziu $Mg(OH)_2$, carbonat bazic de magneziu $3MgCO_3.Mg(OH)_2.3H_2O$ şi carbonat de magneziu $MgCO_3$.

Aceste transformări se exteriorizează în decursul depozitării la aer printr-o creştere în greutate a probelor.

Pentru exemplificare se arată în tabela 5 și figura 1 cum scade o dată cu creșterea temperaturii de calcinare sau sinterizare, hidratarea și carbonatarea totală a probelor 10 și 11, după 6 luni de depozitare la aer, la temperatura camerei.

b. *Contracția la ardere a probelor în funcție de temperatura de ardere*

Contracția la ardere a probelor nu crește proporțional cu temperatura de calcinare sau sinterizare. Ea crește foarte puțin pînă la 900°C, relativ

4

procente a probelor după sinterizare

$3CaO.Al_2O_3$	$3CaO.Al_2O_3$	$3CaO.SiO_2$	$2CaO.SiO_2$	$3CaO.MgO.2SiO_2$	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	$CaO.MgO.SiO_2$
—	—	—	—	—	—	9,83
—	4,79	—	1,95	—	1,21	—
—	—	—	1,95	—	4,10	—
—	—	—	—	—	—	9,83
—	—	—	—	—	—	9,83
—	—	—	—	—	7,66	—
—	—	—	—	4,09	—	3,92
—	—	—	—	0,75	—	8,63
—	—	—	—	—	—	10,86
—	—	—	—	—	7,72	—
—	—	—	5,50	—	0,15	—
1,75	—	2,81	—	—	1,30	—

puțin de la 900 la 1100°C, mult de la 1100 la 1300° și 1300 la 1570°C și din nou foarte puțin de la 1570 la 1740°C.

Tabela 5

Hidratarea și carbonatarea în % a probelor 10 și 11 arse la diferite temperaturi, în decurs de 6 luni

Proba	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1570°C	1670°C	1740°C
10	43,01	11,66	8,02	4,07	3,30	0,16	0,00	0,0015
11	41,50	36,40	35,65	20,62	8,00	0,49	0,29	0,0042

Contracția la ardere a probelor în funcție de temperatura de ardere exprimată în procente, se vede din tabela 6 și diagramele din figura 2.

Contracția la arderi ulterioare a probelor nu a fost cercetată. Ea poate fi însă dedusă dintr-o lucrare recentă a savantului sovietic P.P. Budnikov [8], care a studiat influența temperaturii de calcinare și sinteri-

zare asupra variaţiei contracţiei volumetrice a oxidului de magneziu pur, ars în prealabil la 1000, 1200, 1400, 1600 şi 1800°C.

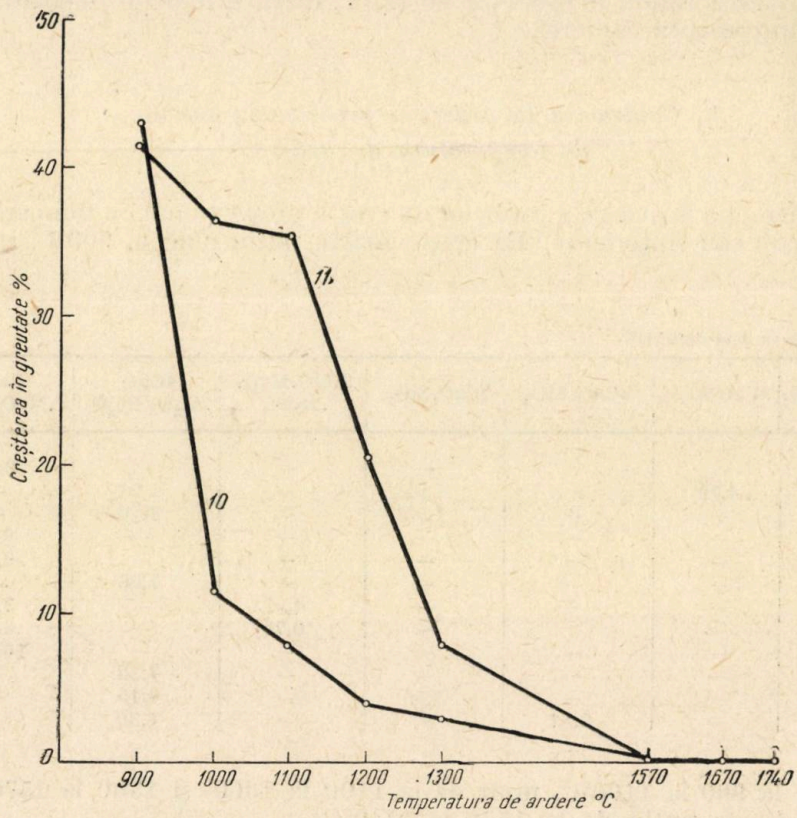


Fig. 1. — Hidratarea şi carbonatarea probelor 10 şi 11 în decursul depozitării.

Tabela 6

Contracţia la ardere procentuală în funcţie de temperatura de ardere

Proba	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1570°C	1670°C	1740°C
1	2,67	3,29	4,11	14,81	19,75	28,56	30,04	32,51
2	1,02	2,46	3,29	7,40	15,02	23,04	23,85	26,33
3	3,29	4,11	10,49	18,51	24,27	28,50	29,01	31,48
4	2,67	2,67	3,29	13,58	15,22	28,18	28,80	29,21
5	1,85	2,26	5,14	11,52	15,22	22,01	27,98	29,21
6	3,08	3,08	6,58	15,63	17,69	24,69	26,13	31,06
7	2,26	2,67	2,88	10,08	18,31	28,83	29,01	30,04
8	1,23	6,17	7,20	9,46	13,07	27,98	28,12	28,60
9	1,64	2,67	6,35	9,87	11,31	27,98	30,04	32,16
10	0,82	4,11	5,34	11,72	14,81	27,98	27,98	28,07
11	1,02	2,46	3,49	9,46	14,81	25,92	26,33	28,42

c. *Capacitatea de absorbție pentru apă în funcție de creșterea temperaturii de ardere*

Capacitatea de absorbție este de peste 50% la probele arse la 900°C. Pînă la 1100°C ea scade cu puțin, iar pînă la 1300°C cu relativ mult. La

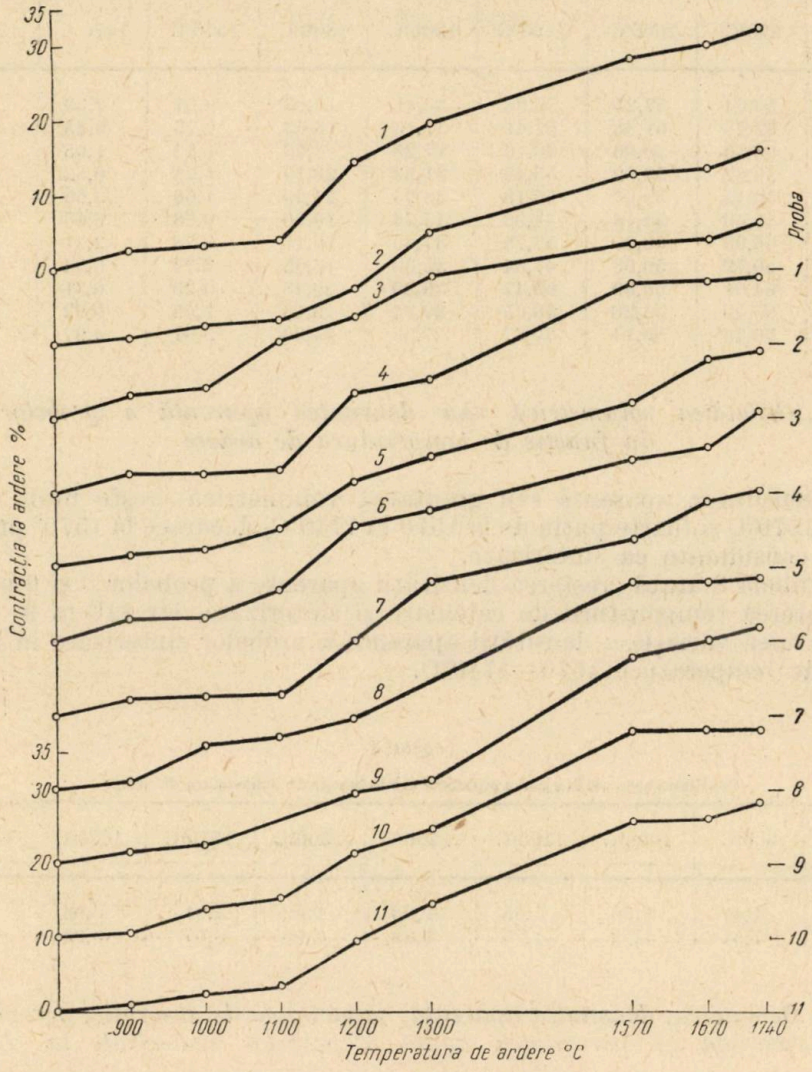


Fig. 2. — Contracția la ardere.

1570°C ea este foarte redusă, ceea ce indică un grad de sinterizare al probelor destul de avansat. La 1740°C capacitatea de absorbție a probelor este practic nulă, ceea ce denotă o sinterizare completă.

Scăderea capacităţii de absorbţie în funcţie de temperatura de ardere a probelor se poate vedea din tabela 7 şi diagramele din figura 3.

Tabela 7

Capacitatea de absorbţie procentuală în funcţie de temperatura de ardere

Proba	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1570°C	1670°C	1740°C
1	59,64	57,25	56,38	30,61	16,03	0,51	0,39	0,20
2	62,28	61,88	57,41	37,16	18,63	6,73	6,23	0,69
3	58,10	50,00	38,16	17,25	6,53	1,42	1,05	0
4	59,67	59,02	55,42	31,93	20,19	1,23	0,52	0,34
5	60,14	59,67	55,19	33,96	24,69	1,66	3,65	0,13
6	55,60	52,18	34,06	15,74	10,20	0,68	0,66	0
7	65,95	60,90	57,78	37,45	20,15	0,28	2,31	0
8	50,72	50,63	47,84	35,33	18,65	2,74	3,94	0,38
9	64,61	60,89	60,47	35,39	30,43	0,28	0,31	0
10	55,20	55,20	38,65	29,74	19,18	1,59	0,92	0
11	60,73	59,14	50,87	37,53	24,90	5,31	4,97	0,39

d. *Greutatea volumetrică sau densitatea aparentă a probelor în funcţie de temperatura de ardere*

Densitatea aparentă sau greutatea volumetrică creşte mult de la 900 la 1570°C şi foarte puţin de la 1570 la 1740°C, deoarece la 1570° probele pot fi considerate ca sinterizate.

Tabela 8 arată creşterea densităţii aparente a probelor 8 şi 9 o dată cu creşterea temperaturii de calcinare şi sinterizare, iar tabela 9 arată relativ mica variaţie a densităţii aparente a probelor sinterizate în intervalul de temperatură 1570—1740°C.

Tabela 8

Densitatea aparentă în g/cm³ a probelor 8 şi 9 în funcţie de temperatura de ardere

Proba	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1570°C	1670°C	1740°C
8	1,47	1,59	1,68	1,88	2,33	3,01	3,04	3,18
9	1,51	1,78	1,75	1,92	2,26	3,07	3,06	3,10

e. *Densitatea, densitatea aparentă, capacitatea de absorbţie, porozitatea aparentă şi porozitatea totală a probelor sinterizate la 1740°C*

Pentru a putea aprecia efectul mineralizatorilor-fondanţi asupra sinterizării la 1740°C a oxidului de magneziu marin s-au determinat asupra celor 11 probe următoarele caracteristici tehnologice : densitatea sau greutatea specifică, densitatea aparentă sau greutatea volumetrică, capaci-

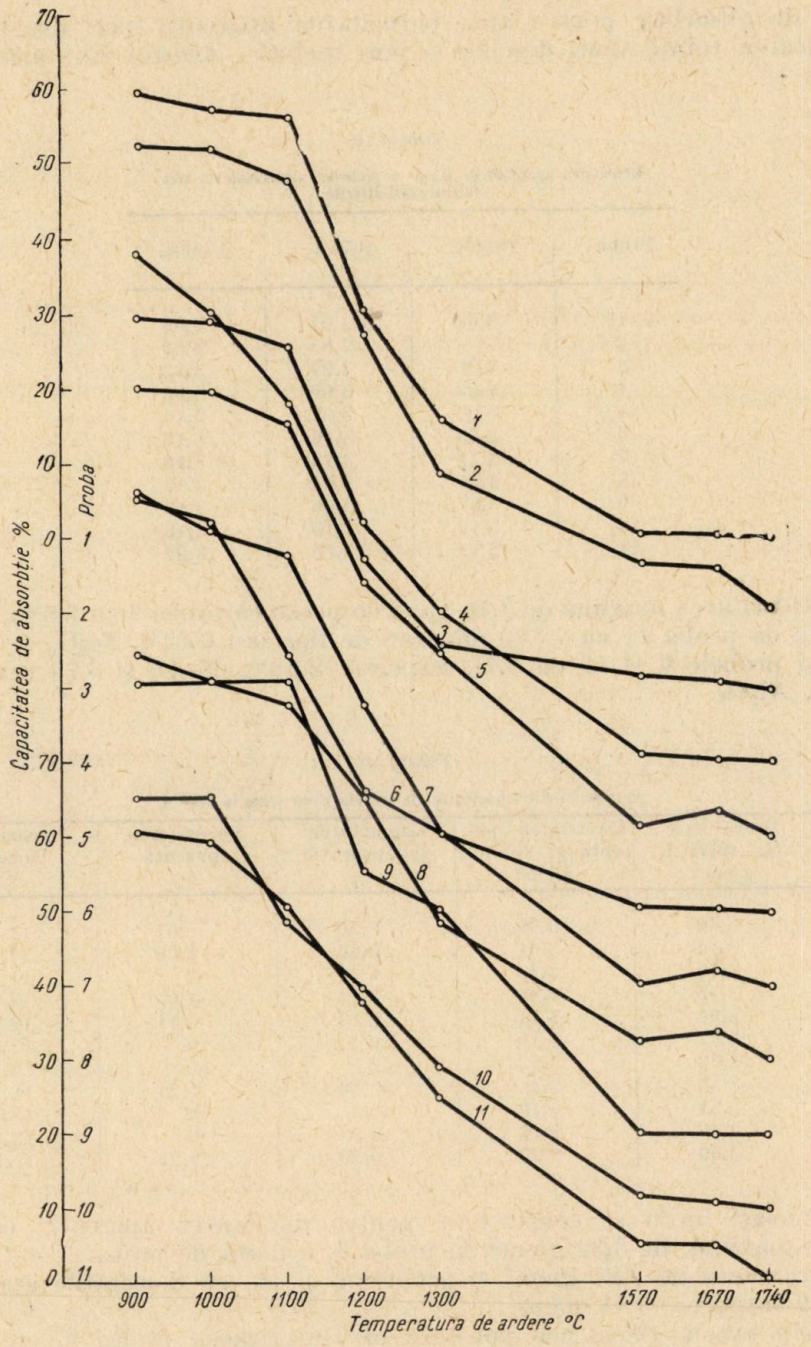


Fig. 3. — Capacitatea de absorbție.

tatea de absorbție pentru apă, porozitatea aparentă (pori deschiși) și porozitatea totală (pori deschiși + pori închiși). Acestea sînt arătate în tabela 10.

Tabela 9

Densitatea aparentă în g/cm³ a probelor sinterizate la trei temperaturi diferite

Proba	1570°C	1670°C	1740°C
1	3,04	3,07	3,09
2	—	2,85	3,01
3	3,26	3,27	3,32
4	3,03	3,06	3,08
5	3,09	3,07	3,14
6	3,15	3,16	3,19
7	3,11	3,12	3,15
8	3,01	3,04	3,18
9	3,07	3,06	3,10
10	3,10	3,13	3,18
11	3,19	3,19	3,27

Densitatea maximă de 3,76 g/cm³ o prezintă proba 3 cu 7,5% Fe_2O_3, urmată de proba 11 cu 7,5% minereu de fier sau 6,04% Fe_2O_3 și 1,33% SiO_2 și probele 6 și 10 cu 3,75 respectiv 2,62% Fe_2O_3 și 3,75 respectiv 3,72% Al_2O_3.

Tabela 10

Caracteristicile tehnologice ale probelor sinterizate la 1740 °C

Proba	Densitatea (gr. specif.) g/cm³	Densitatea aparentă (gr. volum.) g/cm³	Capacitatea de absorbție %	Porozitatea aparentă %	Porozitatea totală %
1	3,60	3,09	0,20	0,61	14,16
2	3,64	3,01	0,69	2,08	17,30
3	3,76	3,32	0	0	11,70
4	3,55	3,08	0,34	1,05	13,23
5	3,60	3,14	0,13	0,41	12,77
6	3,67	3,19	0	0	13,07
7	3,53	3,15	0	0	10,76
8	3,58	3,18	0,38	1,21	11,17
9	3,57	3,10	0	0	13,16
10	3,65	3,18	0	0	12,87
11	3,69	3,27	0,39	1,27	11,38

Același lucru se constată și pentru densitatea aparentă, care și ea este maximă, de 3,32 g/cm³, la proba 3, urmată de proba 11 cu densitatea aparentă de 3,27 g/cm³ și probele 6 și 10, cu densitățile aparente de 3,19 respectiv 3,18 g/cm³.

Din tabela 10 se mai constată că sinterizarea probei 9, cu 7,5% steril silicios de flotație sau 4,63% SiO_2, 0,82% Fe_2O_3 și 1,13% Al_2O_3,

la 1740°C, este foarte bună, deoarece la o porozitate totală de 13,16 porozitatea aparentă și capacitatea de absorbție este totuși nulă și că sinterizarea probei 2, cu 11,47% $Al(OH)_3$ sau 7,5% Al_2O_3 la aceeași temperatură înaltă este mediocră, deoarece la o porozitate totală de 17,30% porozitatea aparentă (pori deschiși) mai este relativ mare și anume de 2,08%, iar capacitatea de absorbție de 0,69%.

6. STUDIUL TRANSFORMĂRII HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU MARIN ÎN PERICLAZ

Într-o lucrare anterioară [1] am afirmat că „pe măsură ce hidroxidul de magneziu marin se deshidratează, el trece treptat într-o formă metastabilă de oxid de magneziu, MgO, care se menține pînă la 780°C, cînd începe dezorganizarea formei metastabile de MgO și formarea cristalelor de periclaz, care fenomen de cristalizare a periclazului se accentuează la aproximativ 840°C etc.".

Am susținut cu alte cuvinte existența a două forme de oxid de magneziu și formarea cristalelor de periclaz din hidroxid de magneziu prin ardere la cel puțin 780°C.

În anul 1916 J. W. Mellor [10] afirmă că ar exista o magnezie amorfă, pe care el o denumește magnezia α, care prin calcinare s-ar transforma în magnezia β, sau periclaz. G. A. Rankin și H. E. Merwin [11] în 1916, cît și J. B. Ferguson și H. E. Merwin [12] în 1919, susțin pe de altă parte că nu există decît o singură formă de magnezie, periclazul.

Întrucît unii cercetători au afirmat în trecut că oxidul de magneziu există sub mai multe forme, iar alții că el există sub o singură formă, ne-am propus a elucida pe cale experimentală, cu ajutorul analizei roentgenografice, această chestiune, deoarece în urma multiplelor analize termice diferențiale ale hidroxidului de magneziu marin efectuate, existența unei stări metastabile a oxidului de magneziu ni s-a părut foarte puțin probabilă.

Am efectuat deci în acest scop o serie de analize roentgenografice, după metoda Debye-Scherrer, asupra mai multor probe de hidroxid de magneziu marin calcinat la diferite temperaturi pînă la temperatura de 550°C, respectiv 1740°C, cît și analizele roentgenografice ale hidroxidului de magneziu pur și oxidului de magneziu pur, drept etalon.

Debyegramele obținute cu radiația $CuK\alpha$ pentru hidroxidul de magneziu $Mg(OH)_2$ pur, oxidul de magneziu MgO pur și hidroxidul de magneziu marin calcinat la 350, 470, 550 și 1740°C sînt arătate în figura 4 (*a* — *f*).

Examinarea roentgenogramelor din figura 4 arată că hidroxidul de magneziu marin calcinat la 470°C (fig. 4*d*) nu mai prezintă structura atomică a hidroxidului de magneziu marin calcinat la 350°C (fig. 4*c*), care este identică cu aceea a hidroxidului de magneziu pur (fig. 4*a*), ci linii precise, a căror poziții și intensități sînt caracteristice periclazului (fig. 4*b*).

Se mai constată că hidroxidul de magneziu marin calcinat la 550°C (fig. 4*e*) cît și hidroxidul de magneziu marin calcinat la 1740°C (fig. 4*f*)

au aceeaşi structură atomică cu hidroxidul de magneziu marin calcinat la 470°C (fig. 4*d*), liniile roentgenogramelor fiind însă mai subţiri, ceea ce dovedeşte creşterea cristalelor de periclaz o dată cu creşterea temperaturii de ardere pentru sinterizare.

Întrucît hidroxidul de magneziu marin calcinat la 470°C (fig. 4*d*) prezintă o roentgenogramă cu linii clare şi precise, este evident că el nu este amorf, ci criptocristalin.

Deoarece pe de altă parte roentgenograma lui (fig. 4*d*) este identică cu roentgenograma periclazului (fig. 4*b*) şi identică cu roentgenograma hidroxidului de magneziu calcinat la 550°C (fig. 4*e*) şi 1740°C (fig. 4*f*), înseamnă că structurile lor atomice sînt identice, că prin calcinare la 470°C hidroxidul de magneziu marin se transformă complet în periclaz, că nu există decît o singură formă de periclaz, avînd o structură cubică cu feţe centrate şi parametrul reţelei de circa 4,2 Å, şi că la arderi de sinterizare între 470 şi 1740°C nu mai are loc decît o creştere a cristalelor de periclaz (prin unirea mai multor cristale).

Rezultă deci că temperatura minimă de transformare a hidroxidului de magneziu marin în periclaz este de 470°C, cu 270°C mai jos decît temperatura minimă de transformare a magnezitei în periclaz şi care după H. G. Schurecht şi V. D. Fréchette [13] este de 750°C, că transformarea hidroxidului de magneziu marin în periclaz începe la 350°C şi se termină la 470°C la o calcinare de durată suficientă, că nu există o formă metastabilă de periclaz sau mai multe forme de periclaz, *ci o singură formă stabilă* de periclaz.

Temperatura minimă de transformare a hidroxidului de magneziu marin în periclaz, de 470°C şi temperatura de începere de transformare sînt evidenţiate în curba analizei termice diferenţiale a hidroxidului de magneziu marin (fig. 5*a*), prima găsindu-se la vîrful de jos, iar ultima la punctul de început de coborîre a buclei mari endotermice între 350 şi 550°C.

7. STUDIUL TRANSFORMĂRILOR HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU MARIN ŞI MINERALIZATORILOR-FONDANŢI ÎN TIMPUL ARDERII

Transformările hidroxidului de magneziu marin şi a mineralizatorilor-fondanţi au fost cercetate cu ajutorul analizelor termice diferenţiale la încălzire continuă în aer între 20 şi 1200°C, cu o viteză de încălzire de 7°C pe minut.

Hidroxidul de magneziu marin, după cum se vede din buclele endoterme (fig. 5*a*) pierde apa higroscopică între 30 şi 140°C, iar apa zeolitică şi bioxidul de carbon din carbonatul bazic de magneziu între 250 şi 310°C. La 350°C începe pierderea apei de constituţie cu formarea periclazului, care continuă pînă la 470°C.

Impurităţile hidroxidului de magneziu marin: $Ca(OH)_2$, $MgCO_3$ şi $CaCO_3$ suferă între 560 şi 830°C următoarele transformări:

Hidroxidul de calciu pierde apa de constituţie între 560 şi 610°C, carbonatul de magneziu bioxidul de carbon între 690 şi 710°C, iar carbonatul de calciu bioxidul de carbon între 820 şi 830°C.

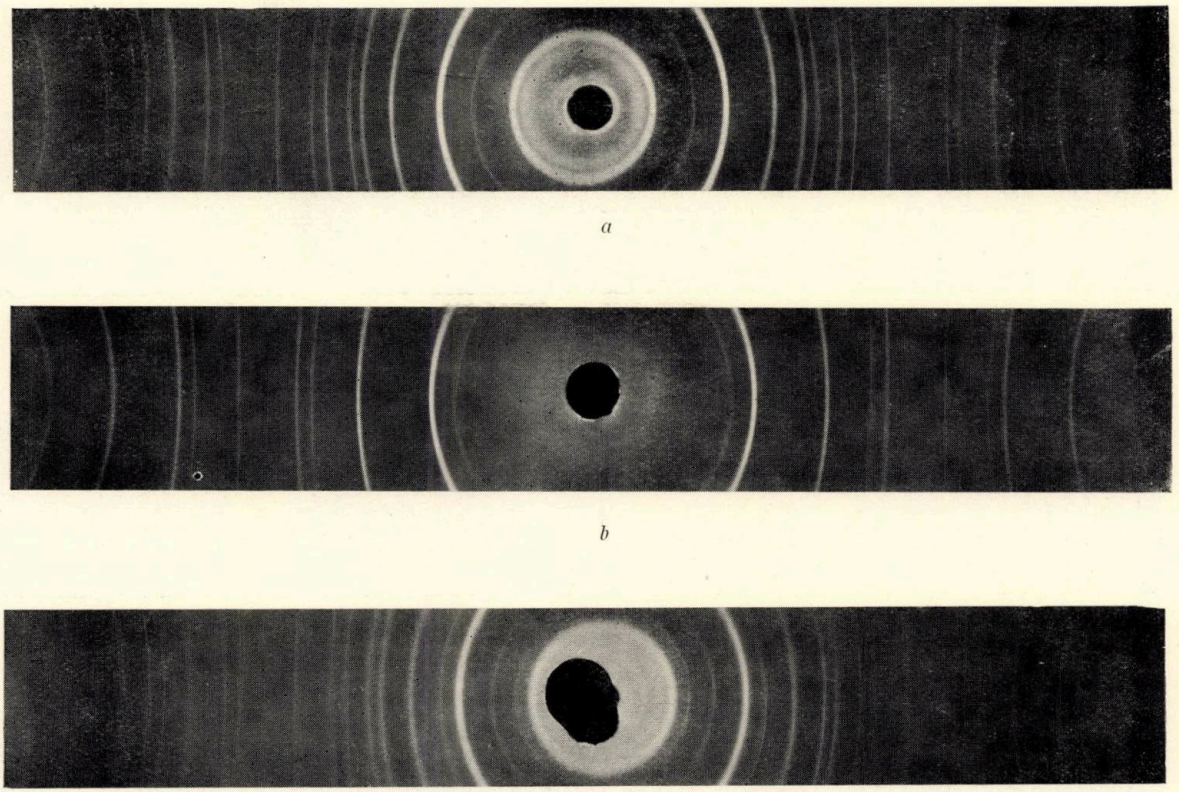
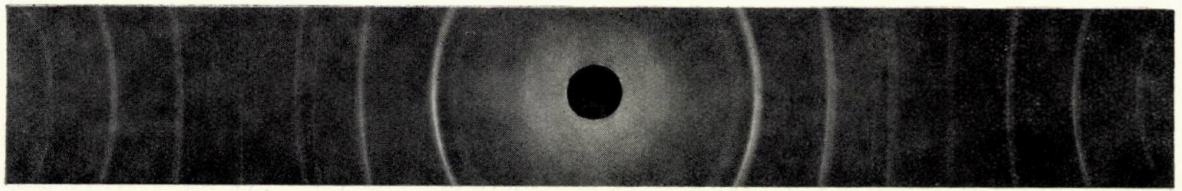
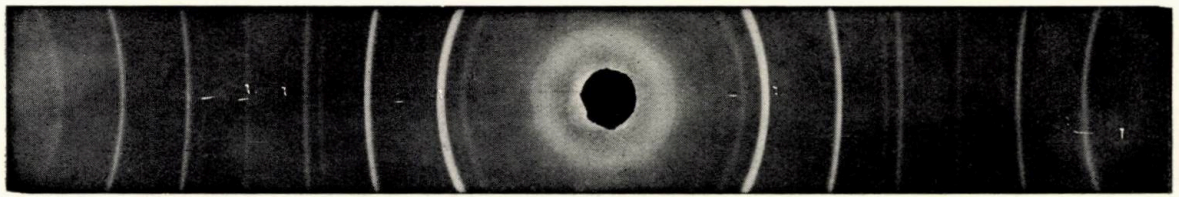


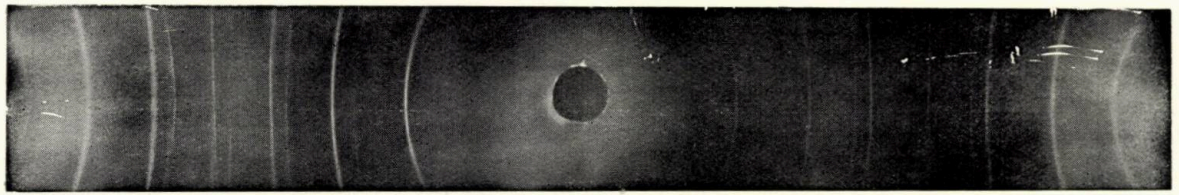
Fig. 4. — Roentgenograme Debye-Scherrer (radiația CuKα):
a. Hidroxid de magneziu pur $Mg(OH)_2$; *b*. Periclaz oxid de magneziu pur MgO; *c*. Hidroxid de magneziu marin calcinat la 350°C;



d



e



f

Fig. 4. — Roentgenograme Debye-Scherrer (radiaţia CuKα):

d. Hidroxid de magneziu marin calcinat la 470°C; *e*. Hidroxid de magneziu marin calcinat la 550°C; *f*. Hidroxid de magneziu marin sinterizat la 1740°C.

Hidroxidul de aluminiu chimic pur (fig. 5 *b*) prezintă trei bucle endoterme mai pronunțate. Între 30 și 120°C el pierde apa higroscopică, între 180 și 370°C apa de constituție a transformării trihidratului în mono-

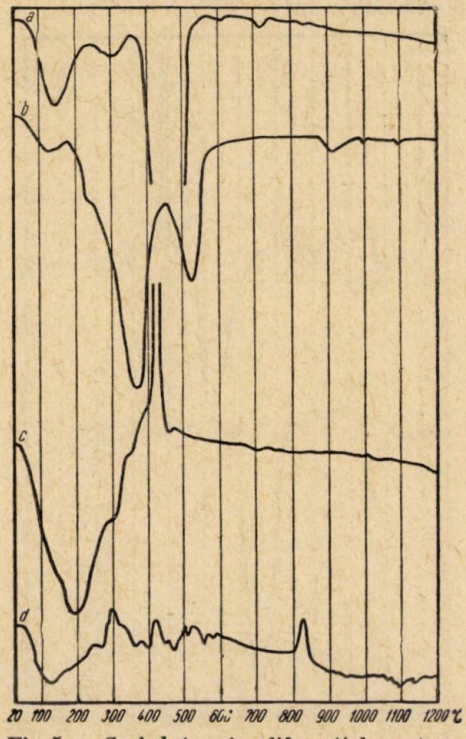


Fig. 5. — Curbele termice diferențiale pentru : *a*. Hidroxid de magneziu marin ; *b*. Hidroxid de aluminiu pur $Al(OH)_3$; *c*. Hidroxid de fier pur $Fe(OH)_3$; *d*. Silicagel.

hidrat de alumină, iar între 450 și 520°C apa de constituție a monohidratului de alumină.

Hidroxidul de fier chimic pur (fig. 5 *c*) prezintă o buclă endotermă între 30 și 400°C, care corespunde eliminării apei higroscopice între 30 și 150°C și apei de constituție în trei trepte. Între 400 și 460°C apare o buclă exotermă cu vîrful la 430°C, corespunzătoare formării $\alpha\ Fe_2O_3$.

Silicagelul (fig. 5 *d*) pierde apa higroscopică între 50 și 130°C, iar între 300 și 520°C au loc o serie de transformări datorită diferitelor impurități.

Comparînd curbele din figurile 5 *d*, 5 *a* și 5 *b*, rezultă că impuritățile, care nu au fost dozate (vezi analiza chimică din tabela 1) sînt sigur $Mg(OH)_2$ și $Al(OH)_3$, probabil și altele.

Transformarea cuarțului β în cuarț α are loc la 560°C, iar între 800 și 820° formarea forsteritului pe baza impurității $Mg(OH)_2$.

Serpentinul (fig. 6 *a*) pierde apa higroscopică între 50 și 130°C și apa de constituție între 540 și 680°C, cu formarea metaserpentinului

3 MgO .2 SiO_2, care la 800—815°C se transformă în forsterit, cu degajare mare de căldură.

Bauxita feruginoasă (fig. 6 *b*) pierde apa higroscopică între 30 și 120°C, iar apa de constituție între 450 și 550°C.

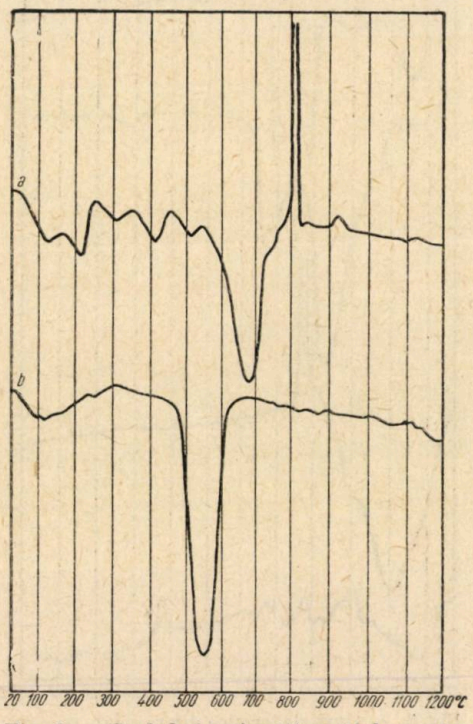


Fig. 6. — Curbele termice diferențiale pentru :
a. Serpentin ; *b*. Bauxită feruginoasă.

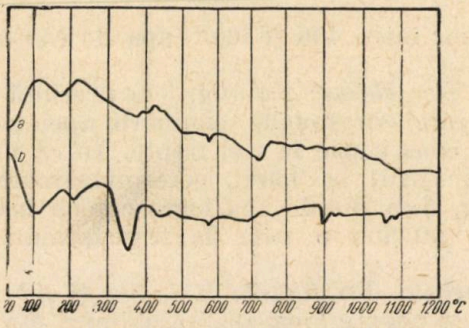


Fig. 7. — Curbele termice diferențiale pentru :
a. Steril silicios de flotație ; *b*. Minereu de fier.

Sterilul silicios de flotație (fig. 7 *a*) prezintă o serie de efecte endoterme și exoterme necaracteristice, pe lîngă efectul endoterm caracteristic transformării cuarțului β în cuarț α la 573°C.

Tabela 11

Temperaturile de transformare şi reacţie în °C şi transformările, respectiv reacţiile dintre hidroxidul de magneziu marin şi diferiţii mineralizatori-fondanţi în timpul calcinării şi arderii de sinterizare

Proba	Analiza termică diferenţială	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*	*R*	*S*	*T*	*U*	*V*	*W*
1	Fig. 8	50—140	—	270—300	370—470	—	540—590	—	—	—	—	640—680	830—880	—	—	1160—	—	1250—	1320	—	—	1410	1410—1740
2	„ 8	30—140	230—340	230—340	370—470	450—530	—	—	—	600—620	660—700	—	—	—	—	—	1170—	1280	—	—	1350	1410	1410—1740
3	„ 8	20—150	—	250—310	350—480	—	550—560	—	—	—	—	—	—	—	1000—1080	—	1110—	—	—	—	1350	1380	1380—1740
4	„ 9	80—150	250—340	290—340	360—470	450—530	590—610	—	—	—	—	—	—	—	—	1160—	—	1250	1320	—	—	1410	1410—1740
5	„ 9	60—140	—	240—320	360—470	—	580—610	—	—	—	—	660—720	780—800	—	—	1150—	—	1250	1320	—	—	1380	1380—1740
6	„ 9	30—140	240—250	280—320	350—480	450—520	—	—	—	—	—	680—710	—	840—870	—	—	—	1280	—	—	1320	1410	1410—1740
7	„ 10	30—130	240—260	280—320	360—470	450—530	570—610	—	—	—	—	630—660	790—810	—	940—1050	1120—	—	1280	—	1350	—	1410	1410—1740
8	„ 10	70—130	240—260	290—330	360—480	—	—	573	600—650	—	—	—	750—810	—	—	1120—	—	1280	—	1320	—	1410	1410—1740
9	„ 10	80—140	—	250—290	350—470	—	540—550	573	—	—	—	600—680	840—890	—	1020—1060	1110—1160	—	1250	1300	—	—	1410	1410—1740
10	„ 11	70—130	—	250—310	360—460	520—540	—	—	—	—	—	630—650	800—820	—	—	—	—	1280	—	—	1320	1410	1410—1740
11	„ 11	50—110	—	260—290	350—470	—	—	—	—	580—600	—	—	—	—	—	—	—	1320	—	—	1380	1380	1380—1740

Legenda

A 20— 150°C. Pierderea apei higroscopice.
B 180— 370°C. Pierderea parţială a apei de constituţie a trihidratului de alumină (hidroxidului de aluminiu) şi formarea monohidratului de alumină sau pierderea apei de constituţie a hidroxidului de fier.
C 230— 340°C. Pierderea apei zeolitice şi a bioxidului de carbon din carbonatul bazic de magneziu format la aer.
D 350— 480°C. Pierderea apei de constituţie a hidroxidului de magneziu marin.
E 450— 540°C. Pierderea apei de constituţie a monohidratului de alumină.
F 540— 610°C. Pierderea apei de constituţie a hidroxidului de calciu (impuritate a hidroxidului de magneziu marin).
G 573°C. Transformarea cuarţului β în cuarţ α.
H 540— 680°C. Pierderea apei de constituţie a serpentinului.
I 580— 620°C. Formarea β silicatului dicalcic.
K 580— 700°C. Formarea aluminatului monocalcic.
L 600— 720°C. Decarbonatarea $MgCO_3$ format.
M 750— 890°C. Formarea forsteritului.
N 820— 900°C. Decarbonatarea $CaCO_3$ format la aer (impuritate a hidroxidului de magneziu marin).
O 940—1080°C. Formarea feritului de magneziu.
P 1100—1200°C. Formarea monticelitului.
Q 1100—1250°C. Formarea brownmilleritului şi a merwinitului.
R 1250—1320°C. Formarea spinelului $MgO.Al_2O_3$.
S 1300—1320°C. Apariţia fazei lichide formate din monticelit + forsterit.
T 1320—1350°C. Apariţia fazei lichide formate din monticelit şi merwinit.
U 1320—1380°C. Apariţia fazei lichide formate din brownmillerit + ferit dicalcic, β silicat dicalcic, forsterit şi aluminat monocalcic.
V 1380—1410°C. Formarea soluţiilor solide între periclaz, ferit de magneziu şi spinel.
W 1380—1740°C. Creşterea cristalelor de periclaz şi a cristalelor mixte de periclaz cu ferit de magneziu şi spinel.

c. 2942

Minereul de fier (fig. 7*b*) pierde apa higroscopică între 30 și 110°C iar între 300 și 350°C apa de constituție a hidroxidului de fier. Se remarcă la 573°C efectul transformării cuarțului β în cuarț α, iar între 890 și 900°C decarbonatarea $CaCO_3$.

8. STUDIUL REACȚIILOR DINTRE HIDROXIDUL DE MAGNEZIU MARIN ȘI MINERALIZATORII-FONDANȚI ÎN TIMPUL ARDERII PÎNĂ LA 1740°C

Temperaturile transformărilor și reacțiilor în grade Celsius, cît și transformările și reacțiile care intervin în timpul calcinării și arderii de sinterizare între hidroxidul de magneziu marin și diferiții mineralizatori-fondanți adăugați în proporțiile indicate în tabela 2, sînt arătate în tabela 11.

Transformările hidroxidului de magneziu marin și al mineralizatorilor-fondanți în timpul calcinării și reacțiile care intervin între oxidul de magneziu marin format și diferiții mineralizatori-fondanți în timpul arderii de sinterizare pot fi urmărite pînă la 1200°C în figurile 8—11, care redau curbele analizelor termice diferențiale ale probelor 1—11 din tabela 2.

Reacțiile care intervin între 1200 și 1740°C au fost constatate prin cercetări microscopice asupra probelor arse la diferite temperaturi.

Aceste transformări și reacții sînt notate în tabela 11 cu majusculele *A* pînă la *W* și au loc între limitele de temperatură indicate în tabela 11 și transformările diferiților mineralizatori-fondanți.

În timpul răcirii are loc segregarea (separarea) feritului de magneziu în cristalele mixte de periclaz cu spinel sau cristalele de periclaz.

Ca exemplu vom arăta transformările și reacțiile care intervin între hidroxidul de magneziu marin și 7,5% steril silicios de flotație (tabela 11, proba 9) în timpul calcinării și arderii pînă la 1740°C.

Între 80 și 140°C are loc pierderea apei higroscopice (legate fizic) a hidroxidului de magneziu marin și a sterilului silicios de flotație. Pierderea apei zeolitice și a bioxidului de carbon din carbonatul bazic de magneziu format la aer are loc, în cazul de față, între 250 și 290°C.

Apa de constituție a hidroxidului de magneziu marin este eliminată între 340 și 470°C, iar apa de constituție a hidroxidului de calciu, care se găsește ca impuritate, între 540 și 550°C. La 573°C are loc transformarea cuarțului β în cuarț α. Între 600 și 670°C se decarbonatează $MgCO_3$ format, iar între 840 și 890°C are loc formarea forsteritului în proporție de 1,91%, printr-o reacție exotermică. Feritul de magneziu, în proporție de 1,44%, se formează între 1020 și 1060°C, iar monticelitul, în proporție de 10,86%, între 1110 și 1160°C.

La 1250°C începe formarea spinelului $MgO.Al_2O_3$, în proporție de 2,67%, care împreună cu periclazul dă o soluție solidă la 1410°C.

La 1300°C apare faza lichidă, formată din monticelit, în proporție de 10,86% și peste jumătate din forsteritul existent.

Soluția solidă dintre periclaz și ferit de magneziu se formează la 1410°C, din ea separîndu-se apoi la răcire feritul de magneziu.

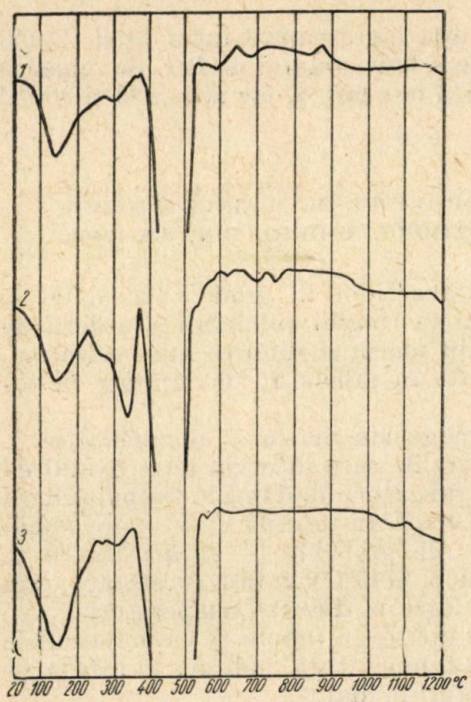


Fig. 8

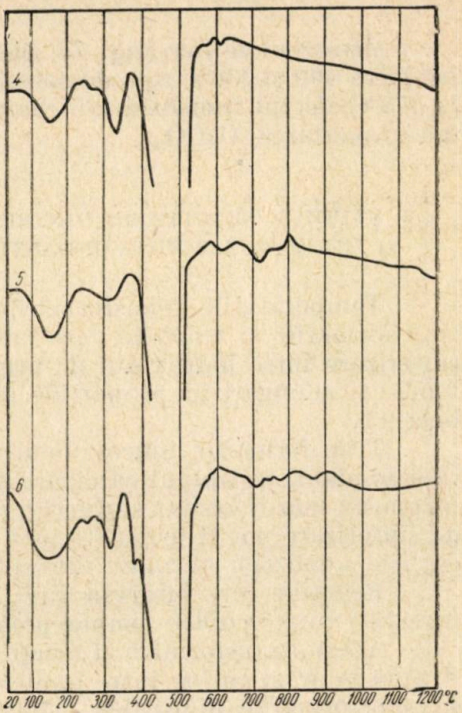


Fig. 9

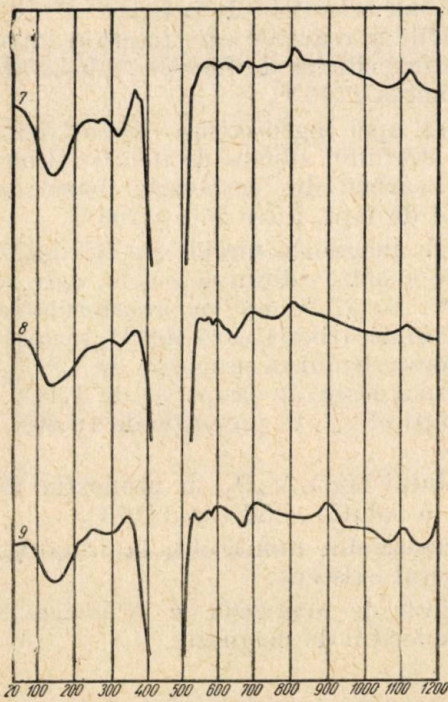


Fig. 10

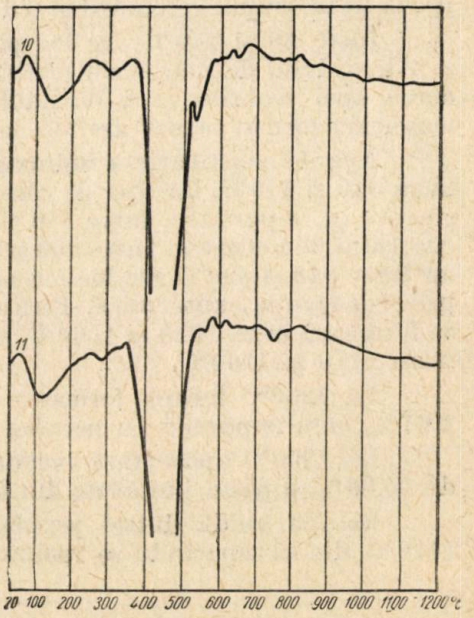


Fig. 11

Între 1410 și 1740°C are loc creșterea cristalelor mixte de periclaz și spinel, prin unirea mai multor cristale mici în altele mai mari, pînă ce diametrul maxim al cristalelor devine 100 microni (fig. 20*a*).

Urmărind în tabela 11 și figurile 5—11 *ansamblul taransformărilor și reacțiilor* dintre hidroxidul de magneziu marin și diferiții mineralizatori-fondanți în timpul calcinării și arderii pentru sinterizare, constatăm următoarele :

Apa higroscopică (legată fizic) atît a hidroxidului de magneziu marin, cît și a mineralizatorilor-fondanți adăugați este eliminată înainte de 150°C (transformarea *A*).

Eliminarea apei zeolitice se face între 230 și 340°C, simultan cu pierderea bioxidului de carbon din carbonatul bazic de magneziu format la aer, respectiv cu pierderea parțială a apei de constituție a hidroxidului de fier și a trihidratului de alumină, astfel că începutul și sfîrșitul acestor deshidratări nu mai sînt clar evidențiate (transformările *B* și *C*). Apa de constituție, atît a hidroxidului de magneziu marin cu impuritatea de hidroxid de calciu, cît și a mineralizatorilor-fondanți adăugați (hidroxidul de aluminiu, hidroxidul de fier, serpentinul și bauxita feruginoasă) este eliminată complet înainte de 680°C (transformările *D*, *E*, *F* și *H*).

Pierderea bioxidului de carbon se termină înainte de 900°C și anume atît din carbonatul bazic de magneziu, sub 340°C, cît și din $MgCO_3$, sub 720°C, și din $CaCO_3$, sub 900°C (transformările *C*, *L* și *N*).

Transformarea cuarțului β în cuarț α are loc la 573°C sau în cazul silicagelului, la 560°C (transformările *G*).

Reacțiile dintre oxidul de magneziu marin rezultat din hidroxidul de magneziu marin și mineralizatorii-fondanți încep abia la 580°C, cînd se formează β silicatul dicalcic și aluminatul monocalcic (reacțiile *I* și *K*).

Formarea forsteritului, feritului de magneziu, monticelitului, brownmilleritului, merwinitului și spinelului are loc la temperaturi ceva mai ridicate și se termină la 1320°C, adică înaintea apariției fazei lichide (reacțiile *M*, *O*, *P*, *Q* și *R*).

Apariția fazei lichide nu are loc înainte de 1300°C.

Faza lichidă monticelitică apare între 1300 și 1350°C, iar faza lichidă brownmilleritică între 1320 și 1380°C. Temperatura de apariție a fazei lichide depinde de natura eutecticului format între monticelit sau brown-

---

Fig. 8. — Curbele termice diferențiale pentru probele :

1. Hidroxid de magneziu marin cu 8,12% silicagel ; *2.* Hidroxid de magneziu marin cu 11,47% hidroxid de aluminiu $Al(OH)_3$; *3.* Hidroxid de magneziu marin cu 10,05% hidroxid de fier $Fe(OH)_3$.

Fig. 9. — Curbele termice diferențiale pentru probele :

4. Hidroxid de magneziu marin cu 4,06% silicagel și 5,74% Al $(OH)_3$; *5.* Hidroxid de magneziu marin cu 4,06% silicagel și 5,02% $Fe(OH)_3$; *6.* Hidroxid de magneziu marin cu 5,74% $Al(OH)_3$ și 5,02% $Fe(OH)_3$.

Fig. 10. — Curbele termice diferențiale pentru probele :

7. Hidroxid de magneziu marin cu 2,71% silicagel, 3,82% $Al(OH)_3$ și 3,35% $Fe(OH)_3$; *8.* Hidroxid de magneziu marin cu 10,00% serpentin ; *9.* Hidroxid de magneziu marin cu 7,5% steril silicios de flotație.

Fig. 11. — Curbele termice diferențiale pentru probele :

10. Hidroxid de magneziu marin cu 7,50% bauxită feruginoasă ; *11.* Hidroxid de magneziu marin cu 7,50% minereu de fier.

Proba 1 (7,5% SiO_2)

Compoziția chimică %		*Compoziția mineralogică %*	
SiO_2	7,66	Periclaz	79,40
Fe_2O_3	0,40	Spinel	1,20
Al_2O_3	0,86	Ferit de magneziu	0,50
CaO	3,53	Monticelit	9,83
MgO	87,53	Forsterit	9,05

Fig. 12a. — Cristale mixte rotunjite de periclaz și spinel, cu foarte puține segregații de ferit de magneziu, cimentate de o masă ceramică forsterito-monticelitică.

Proba 2 (7,5% Al_2O_3)

Compoziția chimică %		*Compoziția mineralogică %*	
SiO_2	0,68	Periclaz	87,77
Fe_2O_3	0,40	Spinel	6,26
Al_2O_3	7,84	Brownmillerit	1,21
CaO	3,53	β silicat dicalcic	1,95
MgO	87,53	Aluminat monocalcic	4,79

Fig. 13a.— Cristale mixte rotunjite de periclaz și spinel de 60—100 microni cimentate de puțină masă ceramică brownmilleritică, cu aluminat monocalcic și β silicat dicalcic, care s-au hidratat parțial în zonele mai poroase.

Proba 3 (7,5% Fe_2O_3)

Compoziția chimică %		*Compoziția mineralogică %*	
SiO_2	0,68	Periclaz	86,16
Fe_2O_3	7,37	Ferit de magneziu	6,86
Al_2O_3	0,86	Brownmillerit	4,10
CaO	3,53	β silicat dicalcic	1,95
MgO	87,53	Ferit dicalcic	0,90

Fig. 14a.— Cristale închis colorate, foarte mari (diametrul 100—150 microni) de periclaz, cu multe segregații de ferit de magneziu, cimentate de o masă ceramică brownmilleritică cu exces de ferit dicalcic și ceva β silicat dicalcic. Cristalele de periclaz sînt foarte frumos dezvoltate, datorită mineralizării provocate de Fe_2O_3.

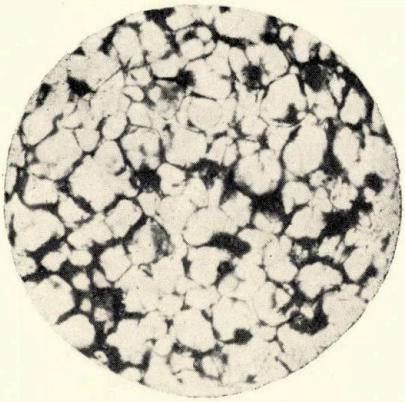


Fig. 12 a

Fig. 12 b

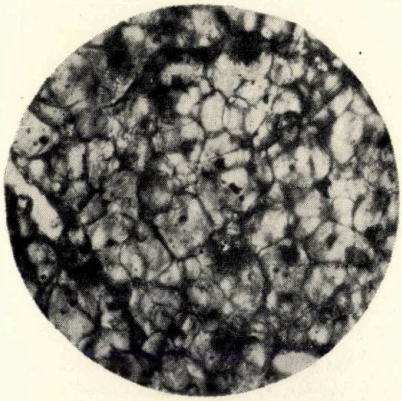


Fig. 13 a

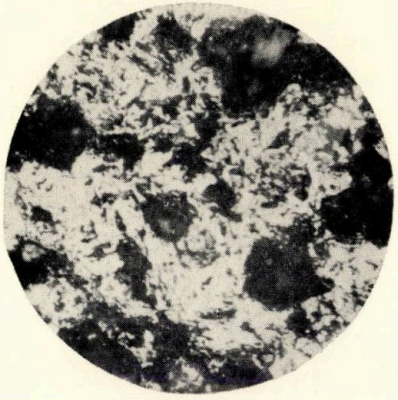


Fig. 13 b

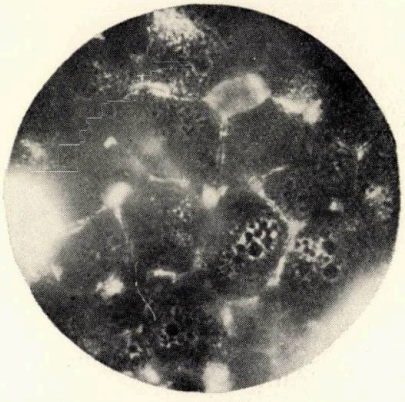


Fig. 14 a

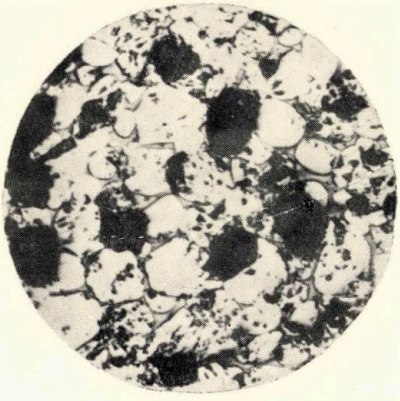


Fig. 14 b

Fig. 12-14. — Microfotografiile probelor 1—3, arse la 1740°C:
a. secțiuni subțiri; *b.* șlifuri.

Proba 4 (3,75% SiO_2 + 3,75% Al_2O_3

Compoziția chimică %		*Compoziția mineralogică* %	
SiO_2	4,17	Periclaz	82,68
Fe_2O_3	0,40	Spinel	6,06
Al_2O_3	4,35	Ferit de magneziu	0,50
CaO	3,53	Monticelit	9,83
MgO	87,53	Forsterit	0,91

Fig. 15 a.—Cristale mixte rotunjite de periclaz și spinel de 40—80 microni, cu puține segregații de ferit de magneziu, cimentate de o masă ceramică forsterito-monticelitică.

Proba 5 (3,75% SiO_2 + 3,75% Fe_2O_3)

Compoziția chimică %		*Compoziția mineralogică* %	
SiO_2	4,17	Periclaz	83,18
Fe_2O_3	3,88	Spinel	1,20
Al_2O_3	0,86	Ferit de magneziu	4,85
CaO	3,53	Monticelit	9,83
MgO	87,53	Forsterit	0,91

Fig. 16 a.—Cristale mixte rotunjite cafenii de periclaz și spinel de 40—80 microni, cu multe segregații de ferit de magneziu, cimentate de o masă ceramică forsterito-monticelitică.

Proba 6 (3,75% Al_2O_3 + 3,75% Fe_2O_3)

Compoziția chimică %		*Compoziția mineralogică* %	
SiO_2	0,68	Periclaz	85,21
Fe_2O_3	3,88	Spinel	3,81
Al_2O_3	4,35	Ferit de magneziu	1,70
CaO	3,53	Brownmillerit	7,66
MgO	87,53	Forsterit	1,59

Fig. 17 a.—Cristale mixte rotunjite de periclaz și spinel, cu segregații de ferit de magneziu alături de cristale separate de spinel în zona mai săracă de ferit de magneziu, cimentate de o masă ceramică brownmilleritică, parțial forsteritică.

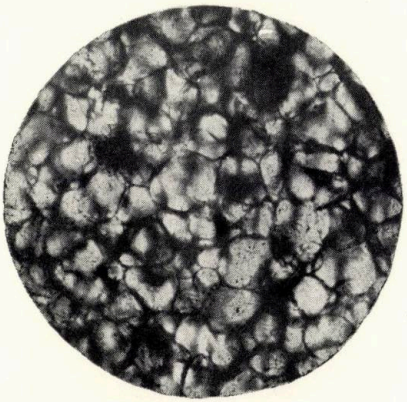
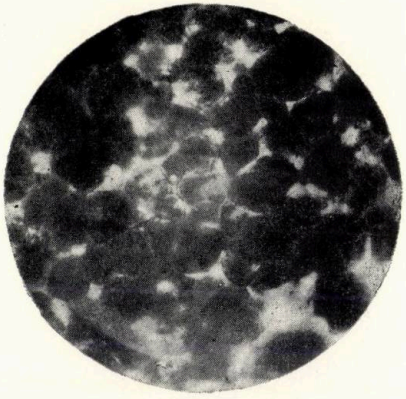


Fig. 15 a

Fig. 15 b



Fig, 16 a

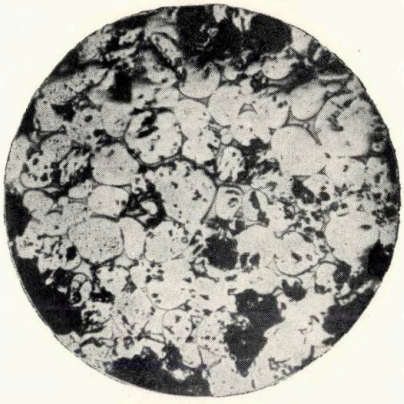


Fig. 16 b

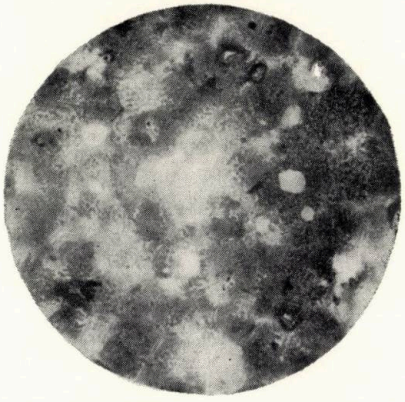


Fig. 17 a

Fig. 17 b

Fig. 15-17. — Microfotografiile probelor 4—6, arse la 1740° C:
a. secțiuni subțiri; *b.* șlifuri

Proba 7 (2,5% SiO_2 + 2,5% Al_2O_3 + 2,5% Fe_2O_3)

Compoziția chimică %		*Compoziția mineralogică* %	
SiO_2	3,01	Periclaz	84,15
Fe_2O_3	2,72	Spinel	4,43
Al_2O_3	3,19	Ferit de magneziu	3,40
CaO	3,53	Monticelit	3,92
MgO	87,53	Merwinit	4,09

Fig. 18 a. — Cristale mixte de periclaz și spinel de 40—80 microni, cu segregații cînd mai bogate în ferit de magneziu (cafenii), cînd mai bogate în spinel (albicioase), alături de cîteva cristale mari, bine dezvoltate de merwinit (alb-transparente), cimentate de o masă ceramică merwinit-monticelitică.

Proba 8 (10% serpentin)

Compoziția chimică %		*Compoziția mineralogică* %	
SiO_2	3,60	Periclaz	87,47
Fe_2O_3	1,33	Spinel	1,43
Cr_2O_3	0,05	Ferit de magneziu	1,66
Al_2O_3	1,03	Cromit de magneziu	0,06
CaO	3,51	Monticelit	8,63
MgO	90,47	Merwinit	0,75

Fig. 19 a. — Cristale mixte rotunjite de periclaz și spinel cu puține segregații de ferit de magneziu, cimentate de o masă ceramică monticelitică.

Proba 9 (7,5% steril silicios de flotație

Compoziția chimică %		*Compoziția mineralogică* %	
SiO_2	5,00	Periclaz	83,10
Fe_2O_3	1,15	Spinel	2,67
Al_2O_3	1,92	Ferit de magneziu	1,44
CaO	3,90	Monticelit	10,86
MgO	88,01	Forsterit	1,91

Fig. 20 a. — Cristale mixte bine dezvoltate de periclaz și spinel de 40—100 microni, cu puține segregații de ferit de magneziu, cimentate de o masă ceramică forsterito-monticelitică, în care apar foarte rar cristale de forsterit. Forsteritul formează în cea mai mare parte cu monticelitul o soluție solidă.

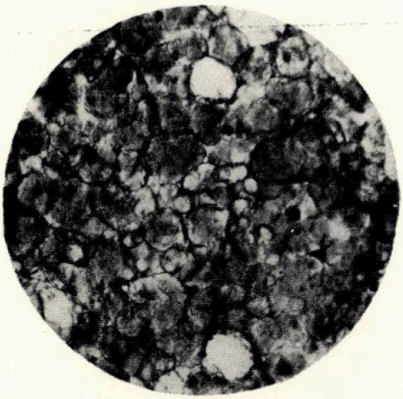


Fig. 18 a

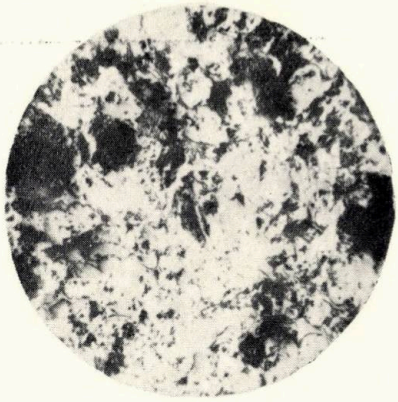


Fig. 18 b

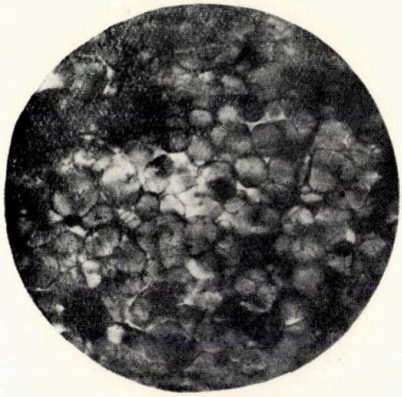


Fig. 19 a

Fig. 19 b

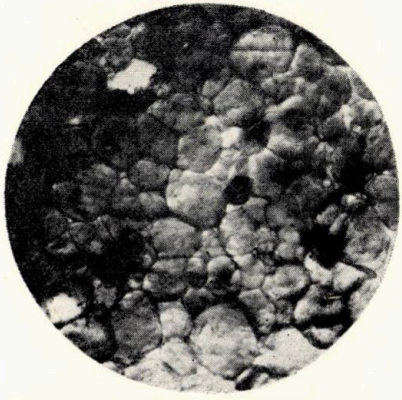


Fig. 20 a

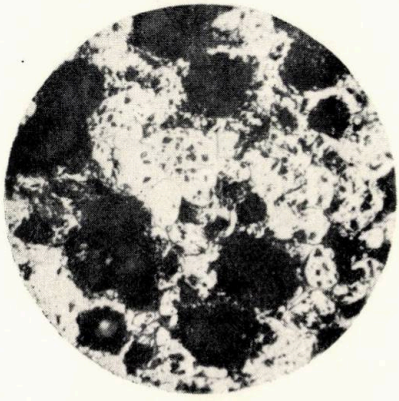


Fig. 20 b

Fig. 18-20. — Microfotografiile probelor 7—9, arse la 1740° C:

a. secțiuni subțiri; *b*. șlifuri.

Proba 10 (7,5% bauxită feruginoasă)

Compoziția chimică	%	*Compoziția mineralogică*	%
SiO_2	1,01	Periclaz	85,70
Fe_2O_3	2,86	Spinel	3,81
Al_2O_3	4,36	Ferit de magneziu	0,40
CaO	3,56	Brownmillerit	7,72
MgO	88,20	Forsterit	2,36

Fig. 21 a.—Cristale mixte bine dezvoltate de periclaz și spinel de 40—100 microni, cu foarte puține segregații de ferit de magneziu, cimentate de o masă ceramică brownmilleritică, parțial forsteritică.

Proba 11 (7,5% minereu de fier)

Compoziția chimică	%	*Compoziția mineralogică*	%
SiO_2	1,92	Periclaz	85,72
Fe_2O_3	6,02	Spinel	1,16
Al_2O_3	0,86	Ferit de magneziu	7,46
CaO	3,65	β silicat dicalcic	5,50
MgO	87,54	Brownmillerit	0,15

Fig. 22 a.—Cristale mixte bine dezvoltate de periclaz și spinel de 40—100 microni, cu segregații foarte abundente de ferit de magneziu, cimentate de un liant interstițial de β silicat dicalcic cu puțin brownmillerit.

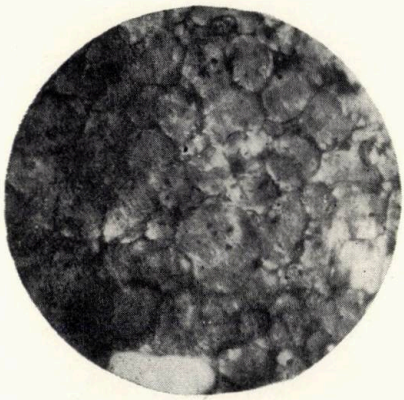


Fig. 21 a

Fig. 21 b

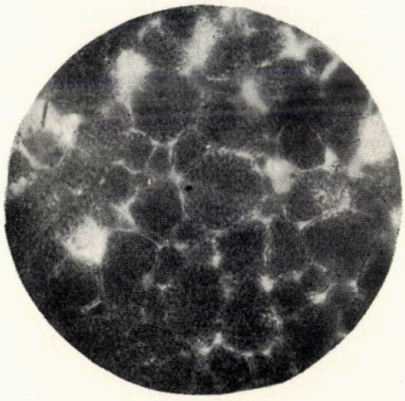


Fig. 22 a

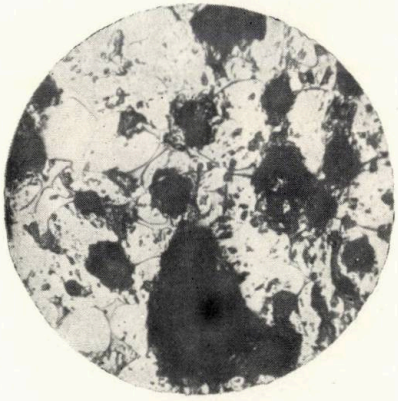


Fig. 22 b

Fig. 21-22. — Microfotografiile probelor 10 — 11, arse la 1740°C:
a. secțiuni subțiri; *b.* șlifuri.

Fig. 23 a

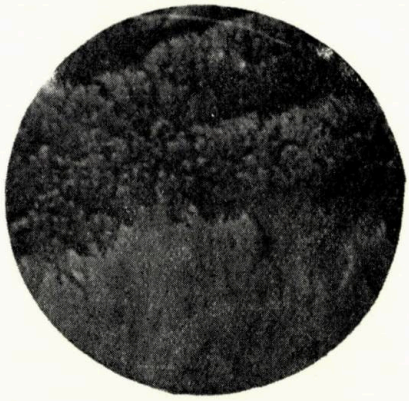


Fig. 23 b

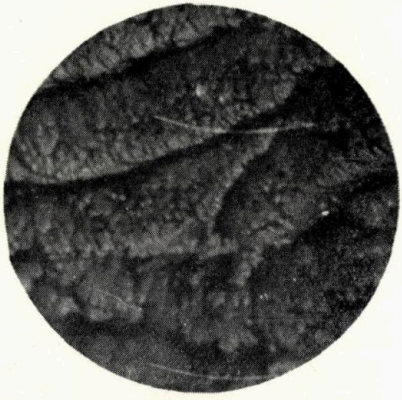


Fig. 23 c

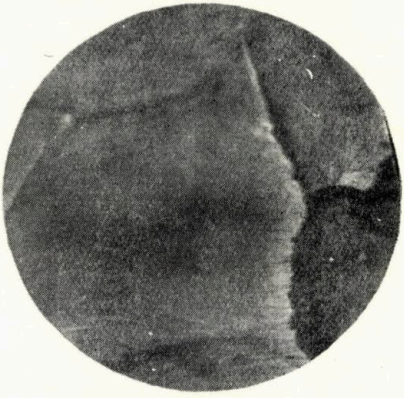


Fig. 24 a

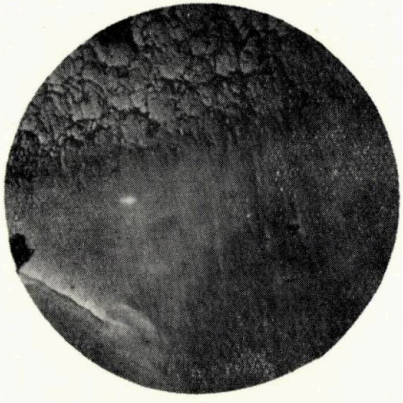


Fig. 24 b

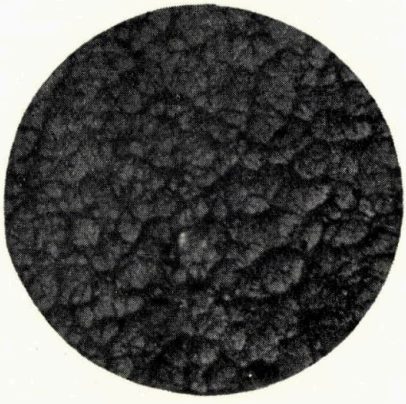


Fig. 24 c

Fig. 23. — Microfotografiile probelor 5, arse la 1740°C, făcute cu microscopul electronic pentru măriri de 6 000 și 12 000 de ori :

a. regiune fără segregare ; *b*. regiune cu segregare zonală ; *c*. regiune cu segregare totală.

Fig. 24. — Microfotografiile probei 1 arse la 1740°C, făcute cu microscopul electronic pentru măriri de 6 000 și 12 000 ori :

a. regiune fără segregare ; *b*. regiune cu segregare zonală ; *c*. regiune cu segregare totală.

millerit și ceilalți constituenți mineralogici existenți ca : forsterit, merwinit, ferit dicalcic, β silicat dicalcic și aluminat monocalcic (reacțiile *S*, *T* și *U*).

Între 1380 și 1410°C periclazul formează soluții solide cu spinelul și feritul de magneziu existent (reacția *V*).

Creșterea cristalelor mixte de periclaz, spinel și ferit de magneziu are loc între 1380 și 1740°C (transformarea *W*).

La răcire se formează segregații de ferit de magneziu în cristalele mixte.

9. STUDIUL MICROSCOPIC AL PROBELOR 1—11

Pentru cercetarea structurii mineralogice a probelor și stabilirea repartiției constituenților principali și secundari, rezultați din acțiunea mineralizatorilor-fondanți asupra hidroxidului de magneziu marin, s-au efectuat o serie de analize microscopice pe secțiuni subțiri și șlifuri (în lumină reflectată (vezi fig. 12—22 *a* și *b*).

Pregătirea secțiunilor subțiri și a șlifurilor pentru aceste analize a fost anevoioasă, datorită tendinței de hidratare a unora dintre constituenții mineralogici ai probelor, cît și a zmulgerii constituenților mai duri, de unde a rezultat o creștere a porozității, remarcată în special la unele șlifuri.

Segregarea (separarea) feritului de magneziu în interiorul cristalelor de periclaz sau a cristalelor mixte de periclaz și spinel în timpul răcirii a fost studiată cu ajutorul microscopului electronic asupra probelor 5 și 1 (vezi fig. 23 și 24 *a*, *b* și *c*).

Din studiul microscopic rezultă că constituenții mineralogici *principali* sînt : cristalele mixte de periclaz și spinel sau cristalele de periclaz (proba 3), cu segregații de ferit de magneziu, iar constituenții mineralogici *secundari* : lianții interstițiali monticelitici sau brownmilleritici cu forsterit, merwinit, β silicat dicalcic, aluminat monocalcic și ferit dicalcic.

Liantul ceramic dintre cristale mixte de periclaz și spinel (cu segregații de ferit de magneziu) este *monticelitic* cînd mineralizatorul-fondant este *silicios* și *brownmilleritic* cînd mineralizatorul-fondant este *feruginos și aluminos*.

În fig. 12—22 *a* și *b* am reprodus la aceeași *mărire de 100 ori* (pentru o mai ușoară comparare), numai micrografiile șlifurilor (dreapta) și secțiunilor subțiri (stînga) ale probelor 1—11 arse la 1740°C.

Secțiunile subțiri și șlifurile acelorași probe arse la 1670°C sînt similare cu deosebirea că diametrele cristalelor mixte de periclaz și spinel sau a cristalelor de periclaz, cu segregații (incluziuni) de ferit de magneziu, sînt ceva mai mici și anume de numai 10 pînă la 25 de microni față de 40 pînă la 150 de microni la probele arse la 1740°C.

La o examinare microscopică, cristalele de periclaz apar la probele arse peste 1200°C. Sub această temperatură nu se formează încă cristalite de periclaz vizibile la microscop.

Debyegramele din figura 4 arată însă peste 470°C prezența cristalitelor de periclaz.

Cercetările miscroscopice au arătat că prin eliminarea apei din hidroxidul de magneziu marin în timpul calcinării se formează particule foarte mici de oxid de magneziu marin de dimensiuni ultramicroscopice, care o dată cu ridicarea temperaturii cresc, unindu-se împreună pentru a deveni cristalite cu porozitate mare, de dimensiuni din ce în ce mai mari.

Primele indicii de sinterizare, caracterizate printr-o reducere mare a porozităţii, au fost constatate începînd cu temperatura de 1200°C, la care diametrul cristalitelor de periclaz nu trece totuşi de 2—3 microni. Creşterea ulterioară a cristalitelor, prin unire, pînă la dimensiunile de 10—20 microni, pentru arderi la 1670°C şi 40—150 microni, pentru arderi la 1740°C se realizează apoi treptat în funcţie de calitatea şi cantitatea mineralizatorilor-fondanţi adăugaţi.

Cristalele mixte de periclaz şi spinel sînt înconjurate complet de o pojghiţă subţire de masă ceramică monticelitică sau brownmilleritică, care, contrar cristalelor mixte de periclaz şi spinel, rezistă atacului cu acid clorhidric diluat.

Prin sinterizare în prezenţa mineralizatorilor-fondanţi, cristalele de periclaz se îmbracă cu o topitură rezistentă la atacul chimic. Aceasta are ca efect reducerea reactivităţii periclazului marin sinterizat, făcîndu-l aproape chimic inert şi rezistent în special la hidratare.

Evoluţia segregării feritului de magneziu în cristalele mixte de periclaz şi spinel, în timpul răcirii, este arătată cu microfotografiile din figurile 23*a*, *b* şi *c* şi figurile 24*a*, *b* şi *c* ale probelor 5 şi 1, arse la 1740°C, făcute cu microscopul electronic, la măriri de 6 000 şi 12 000 de ori *).

În aceste microfotografii sînt arătate de fiecare dată cîte trei diferite regiuni dintr-un cristal mixt : o regiune fără segregare, alta cu segregare zonală şi a treia cu segregare totală de ferit de magneziu.

Din micrografiile de mai sus făcute cu microscopul electronic, la măriri de 6 000 şi 12 000 de ori, se vede că, în timpul răcirii, segregarea (separarea) feritului de magneziu are loc *zonal* şi că ea duce la o repartiţie cu totul neuniformă a feritului de magneziu în interiorul cristalelor mixte de periclaz şi spinel.

III. CONCLUZII

Din prezentul studiu rezultă următoarele :

1. Există o singură formă de periclaz. Oxidul de magneziu marin nu suferă deci transformări polimorfe.

2. Temperatura minimă de transformare a hidroxidului de magneziu marin în periclaz (oxid de magneziu) este de 470°C.

3. Transformarea hidroxidului de magneziu marin în periclaz începe la 350°C şi se termină la 470°C (la o calcinare de durată suficientă).

*) Microfotografiile au fost executate de tov. fizician I. Teodorescu, şef de lucrări la Institutul Politehnic din Bucureşti, sub îndrumarea tov. prof. I. Agîrbiceanu.

4. Peste 470°C are loc o creștere a cristalitelor de periclaz.

5. La arderi pînă la 900°C au loc mai întîi o serie de transformări atît a hidroxidului de magneziu marin cu impuritățile lui, cît și a mineralizatorilor-fondanți ca : pierderea apei higroscopice, a apei zeolitice și a apei de constituție, sau a bioxidului de carbon din carbonatul bazic de magneziu, carbonatul de magneziu și carbonatul de calciu formați.

6. Concomitent cu aceste transformări au loc și o serie de reacții între oxidul de calciu, aflat ca impuritate în hidroxidul de magneziu marin și silicea și alumina, cu formarea β silicatului dicalcic și a aluminatului monocalcic, alături de transformarea cuarțului β în cuarț α și formarea forsteritului în unele materii prime silicioase.

7. Numai peste 750°C intervin reacții între oxidul de magneziu marin, impuritățile lui și diferiții constituenți ai mineralizatorilor-fondanți, cu formarea forsteritului, feritului de magneziu, monticelitului, brownmilleritului și spinelului.

8. La 1320°C toate reacțiile dintre oxidul de magneziu marin, impuritățile lui și diferiții constituenți ai mineralizatorilor-fondanți sînt terminate și apare faza lichidă formată din monticelit sau brownmillerit și compușii formați ca : forsterit, merwinit, ferit dicalcic, β silicat dicalcic, aluminat monocalcic etc.

9. Urmează formarea soluțiilor solide între periclaz, ferit de magneziu, și spinel, iar apoi, pînă la temperatura maximă de sinterizare, creșterea cristalelor de periclaz sau a cristalelor mixte de periclaz cu ferit de magneziu și spinel.

10. În timpul răcirii are loc segregarea (separarea) feritului de magneziu în interiorul cristalelor de periclaz sau a cristalelor mixte de periclaz și spinel.

11. În urma reacțiilor care intervin în timpul arderii de sinterizare a oxidului de magneziu marin cu diferiți mineralizatori-fondanți se formează o serie de constituenți mineralogici principali și secundari. Constituenții mineralogici *principali* sînt : cristalele de periclaz sau cristalele mixte de periclaz și spinel, cu segregații de ferit de magneziu, iar constituenții mineralogici *secundari* sînt : lianții interstițiali, monticelitici sau brownmilleritici, formați din eutecticele dintre monticelit sau brownmillerit și forsterit, merwinit, β silicat dicalcic, aluminat monocalcic și ferit dicalcic.

12. Liantul ceramic interstițial dintre cristalele de periclaz sau cristalele mixte de periclaz și spinel, cu segregații de ferit de magneziu este *monticelitic* atunci cînd mineralizatorul-fondant este *silicios* și *brownmilleritic* atunci cînd mineralizatorul-fondant este *feruginos și aluminos*.

13. În timp ce prin arderi de sinterizare la 1670°C s-au obținut cristalite de periclaz și cristalite mixte de periclaz și spinel de 10 pînă la 25 microni diametru, prin arderi, în aceleași condiții la 1740°C s-au putut obține cristalite de 40 pînă la 150 microni diametru.

14. Mineralizatorul cel mai bun pentru formarea și creșterea cristalelor de periclaz este oxidul feric Fe_2O_3.

15. Folosirea serpentinului ca mineralizator-fondant duce la magnezia marină sinterizată cu conținutul maxim de periclaz.

16. Segregarea (separarea) feritului de magneziu, în timpul răcirii, în cristalele de periclaz sau cristalele mixte de periclaz şi spinel are loc zonal şi duce la o repartiţie cu totul neuniformă a acestuia în interiorul cristalelor.

Primită la redacţie la data de 13 mai 1961.

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И РЕАКЦИИ ГИДРООКИСИ МОРСКОГО МАГНИЯ (МОРСКОЙ МАГНЕЗИЙ) С РАЗЛИЧНЫМИ МИНЕРАЛИЗАТОРАМИ — ФЛЮКСАМИ ВО ВРЕМЯ ОБЕЗВОЖИВАЮЩЕГО ОБЖИГА И СИНТЕТИЗАЦИИ

РЕЗЮМЕ

Настоящая работа занимается происходящими во время обжига преобразованиями и реакциями гидроокиси морского магния (получаемой из магнезии черноморской воды) с химически чистыми минерализаторами-флюксами: гидроокисью железа и гидроокисью алюминия, соответственно, силикагелем, а также с естественными минерализаторами-флюксами: серпентином, кремнистой пустой породой после флотации, железистым бокситом и железной рудой, во время обезвоживающего обжига и синтетизации до температуры в 1740°С, с использованием одиннадцати различных смесей.

Сперва рассчитывается минералогический состав химического соединения и определяются следующие технологические характеристики этих одиннадцати смесей, обжигаемых при температурах в 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1570, 1670 и 1740°С: гидратации и карбонатация при хранении, контрактация при обжиге, водопоглощающая способность, объемный вес, удельный вес, кажущаяся пористость и общая пористость. Затем изучается рентгенографическим путем (Дебай-Шеррер) переход гидроокиси морского магния в периклаз (причем определяются также и минимальная температура этого преобразования) при помощи дифференциального термического анализа (при непрерывном нагреве в воздухе от 20 до 1200°С со скоростью 70°С/мин) изучаются преобразования гидроокиси морского магния и минерализаторов-флюксов, а также и реакции между морским магнием (включая примеси) и минерализаторами-флюксами.

Происходящие между 1200 и 1740°С реакции, а также их температуры, определялись путем микроскопического исследования, обожженных при различных температурах образцов. Изучение основных и второстепенных минералогических составляющих морской, синтетизированной при 1740°С и 1670°С магнезии, производилось при помощи микроскопа под тонкими срезами и гилифами (в отраженном свете) с увеличением в 100 раз, а протекание ликвидации феррита

магнезии в сложных кристаллах периклаза и спинеля во время охлаждения исследовалось при помощи электронного микроскопа с увеличением в 6000 и 12000 раз.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Гидратация и карбонатация образцов №10 и №11 во время хранения.

Рис. 2. — Установка для обжига.

Рис. 3. — Поглощающая способность.

Рис. 4. — Рентгенограммы Дебай-Шеррера (излучение CuKα): *a* — чистая гидроокись магния $Mg(OH)_2$; *b* — периклаз, чистая окись магния MgO; *c* — морская гидроокись магния, обожженная при 350°C; *d* — морская гидроокись магния, обожженная при 470°C; *e* — морская гидроокись магния, обожженная при 550°C; *f* — морская гидроокись магния, синтетизированная при 1740°C.

Рис. 5. — Дифференциальные термические кривые; *a* — морской гидроокиси магния; *b* — чистой гидроокиси алюминия $Al(OH)_3$; *c* — чистой гидроокиси железа $Fe(OH)_3$; *d* — силикагеля.

Рис. 6. — Дифференциальные термические кривые: *a* — серпентина; *b* — железистого боксита.

Рис. 7. — Дифференциальные термические кривые; *a* — кремнистой пустой породы флотации; *b* — железной руды.

Рис. 8. — Дифференциальные термические кривые для образцов: *1* — морской гидроокиси магния с 8,12 % силикагеля; *2* — морской гидроокиси магния с 11,47 % гидроокиси алюминия $Al(0H)_3$; *3* — морской гидроокиси магния с 10,05 % гидроокиси железа $Fe(OH)_3$.

Рис. 9. — Дифференциальные термические кривые для образцов: *4* — морской гидроокиси магния с 4,06 % силикагеля и 5,74 % $Al(OH)_3$; *5* — морской гидроокиси магния с 4,06 % силикагеля и 5,02 % $Fe(OH)_3$; *6* — морской гидроокиси магния с 5,74 % $Al(OH)_3$ и 5,02 % $Fe(OH)_3$.

Рис. 10. — Дифференциальные термические кривые для образцов: *7* — морской гидроокиси магния с 2,71 % силикагеля, 3,82 % $Al(OH)_3$ и 3,35 % $Fe(OH)_3$; *8* — морской гидроокиси магния с 10,00 % серпентина; *9* — морской гидроокиси магния с 7,5 % кремнистой пустой породы флотации.

Рис. 11. — Дифференциальные термические кривые для образцов: *10* — морской гидроокиси магния с 7,50 % железистого боксита; *11* — морской гидроокиси магния с 7,50 % железной руды.

Рис. 12. — Рис. 22. — Микрофотографии образцов №1—11, обожженных при 1740°C: *a* — тонких срезов; *b* — шлифов.

Рис. 23 и рис. 24. — Микрофотографии образцов № 5 и 1, обожженных при 1740°C, выполненных с помощью электронного микроскопа с увеличением в 6000 и 12000 раз: *a* — область из ликвации; *b* — область с местной (зональной) ликвацией; *c* — область с полной ликвацией.

TRANSFORMATIONS ET RÉACTIONS DE L'HYDROXYDE DE MAGNÉSIUM MARIN EN PRÉSENCE DE DIFFÉRENTS MINÉRALISATEURS-FONDANTS PENDANT SA CALCINATION ET SON FRITTAGE

RÉSUMÉ

L'étude présente décrit les transformations qui ont lieu pendant la calcination de l'hydroxyde de magnésium marin (obtenu de l'eau de la mer Noire) et les réactions de celui-ci avec des minéralisateurs-fondants

chimiquement purs : hydroxyde de fer et hydroxyde d'aluminium, respectivement du gel de silice, et des minéralisateurs-fondants naturels : serpentine, stérile siliceux de flottation, bauxite ferrugineuse et minerai de fer, pendant la cuisson de deshydratation et frittage, jusqu'à 1740°C, sur onze éprouvettes (mélanges différents).

Les auteurs calculent d'abord la composition minéralogique à partir de la composition chimique et ils déterminent les caractéristiques technologiques suivantes de ces onze mélanges, calcinés à 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1570, 1670 et 1740°C : l'hydratation et la carbonatation pendant la déposition à l'air, la contraction à la cuisson, la capacité d'absorption d'eau, le poids volumétrique, la densité, la porosité apparente et la porosité totale. Ils examinent ensuite, par voie rœntgenographique (Debye-Scherrer), la transformation de l'hydroxyde de magnésium marin en périclase (en déterminant, entre autres, la température minimum de cette transformation) et par analyses thermiques différentielles (à chauffage continu à l'air, entre 20 et 1200°C, avec une vitesse de chauffage de 7°C par minute) les transformations de l'hydroxyde de magnésium marin et des minéralisateurs-fondants, ainsi que les réactions entre l'hydroxyde de magnésium marin (y compris ses impuretés) et les minéralisateurs-fondants.

Les réactions qui ont lieu entre 1200 et 1740°C et les températures de ces réactions sont constatées par des recherches microscopiques effectuées sur des éprouvettes cuites à différentes températures. L'étude des constituants minéralogiques principaux et secondaires de la magnésie marine frittée à 1740°C et à 1670°C a été effectuée au microscope sur des sections minces et sur des éprouvettes polies (en lumière réfléchie), à images 100 fois agrandis, tandis que l'évolution de la ségrégation du ferrite de magnésium dans les cristaux mixtes de périclase et de spinelle, pendant le refroidissement, est examinée, à images 6 000 et 12 000 fois agrandies, avec un microscope électronique.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Hydratation et carbonatation des éprouvettes 10 et 11 pendant la déposition à l'air.
Fig. 2. — Contraction à la cuisson.
Fig. 3. — Capacité d'absorption.
Fig. 4. — Rœntgenogrammes Debye-Scherrer (radiation CuKα) :
a. hydroxyde de magnésium pur, $Mg(OH)_2$;
b. périclase, oxyde de magnésium pur, MgO ;
c. hydroxyde de magnésium marin calciné à 350°C ;
d. hydroxyde de magnésium marin calciné à 470°C ;
e. hydroxyde de magnésium marin calciné à 550°C ;
f. hydroxyde de magnésium marin fritté à 1740°C.
Fig. 5. — Courbes thermiques différentielles :
a. hydroxyde de magnésium marin ;
b. hydroxyde d'aluminium pur, $Al(OH)_3$;
c. hydroxyde de fer pur, $Fe(OH)_3$;
d. gel de silice.

Fig. 6. — Courbes thermiques différentielles :
a. serpentine ;
b. bauxite ferrugineuse.
Fig. 7. — Courbes thermiques différentielles :
a. stérile siliceux de flottation ;
b. minerai de fer.
Fig. 8. — Courbes thermiques différentielles des éprouvettes : .
1. hydroxyde de magnésium marin à 8,12 % de gel de silice ;
2. hydroxyde de magnésium marin à 11,47 % d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$;
3. hydroxyde de magnésium marin à 10,05 % d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$.
Fig. 9. — Courbes thermiques différentielles des éprouvettes :
4. hydroxyde de magnésium marin à 4,06 % de gel de silice et 5,74 % $Al(OH)_3$;
5. hydroxyde de magnésium marin à 4,06 % de gel de silice et 5,02 % $Fe(OH)_3$;
6. hydroxyde de magnésium marin à 5,74 % $Al(OH)_3$ et 5,02 % $Fe(OH)_3$.
Fig. 10. — Courbes thermiques différentielles des éprouvettes :
7. hydroxyde de magnésium marin à 2,71 % de gel de silice, 3,82 % $Al(OH)_3$ et 3,35 % $Fe(OH)_3$;
8. hydroxyde de magnésium marin à 10 % de serpentine ;
9. hydroxyde de magnésium marin à 7,5 % de stérile siliceux de flottation.
Fig. 11. — Courbes thermiques différentielles des éprouvettes :
10. hydroxyde de magnésium marin à 7,50 % de bauxite ferrugineuse ;
11. hydroxyde de magnésium marin à 7,50 % de minerai de fer.
Fig. 12—22. — Microphotographies des éprouvettes 1—11, frittées à 1740°C :
a. sections minces ;
b. éprouvettes polies.
Fig. 23 et 24. — Microphotographies des éprouvettes 5 et 1, frittées à 1740°C, faites au microscope électronique à images 6 000 et 12 000 fois agrandies :
a. région sans ségrégation ;
b. région à ségrégation zonale ;
c. région à ségrégation totale.

BIBLIOGRAFIE

1. Al. BRANISKI, S. FRUCHTER, A. KATHREIN, Studii şi cercetări de metalurgie, *4*, 545—568 (1960) ; Revue Roumaine de Métallurgie, *1*, 109—128 (1961).
2. G. TAMMANN, H. HALSING, Zeitschrift für anorganische Chemie, *149*, 76 (1925).
3. W. JANDER, J. WUHRER, Zeitschrift für anorganische Chemie, *226*, 227 (1936).
4. И.Г. БУБЕНИН, Строительные материалы, *3*, 53—56 (1937).
5. R. RIEKE, K. BLICKE, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, *12*, 166—172 (1931).
6. F. LIPINSKI, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, *22*, 8 (1941).
7. C. KOEPPEL, Feuerfeste Baustoffe, Verlag S. Hirzel, Leipzig C/1, 207 şi 213 (1938).
8. П. П. БУДНИКОВ, С. Г. ТРЕСВИАТСКИЙ, Украинский Химический Журнал, **XXI**, *5*, 661—663 (1955).
9. П.П. БУДНИКОВ, П.Л. ВОЛОДИН, С.Г. ТРЕСВИАТСКИЙ, Огнеупоры, **25**, *2*, 70—73 (1960).
10. J. W. MELLOR, Transaction of the Ceramical Society (England), *16*, 85 (1916).
11. G. A. RANKIN, H. E. MERWIN, Journal of the American Chemical Society, *38*, 570 (1916).
12. J. B. FERGUSON, H. E. MERWIN, American Journal of Science, *48*, 284 (1919).
13. H. G. SCHURECHT, V. D. FRÉCHETTE, Journal of the American Ceramic Society, **23**, *5*, 134—136 (1940).

CONTRIBUȚII LA VALORIFICAREA PRIN CIANURARE A PIRITELOR AURIFERE BOGATE

DE

GH. A. VANCI

Studii anterioare întreprinse de autor asupra valorificării concentratelor de pirite aurifere, obținute la flotația minereurilor complexe și aurifere din R.P.R., [1] au pus în evidență eficacitatea procesului de cianurare în extragerea aurului din aceste produse, din care nu poate fi valorificat economic pe cale pirometalurgică decît în cazul concentratelor cu un conținut mai ridicat de aur. Aceste studii au arătat că cianurarea concentratelor sărace (3—10 g/t Au), în prealabil prăjite, conduce la rezultate superioare celor obținute în cazul cianurării concentratelor crude, lucru neconfirmat însă în cazul concentratelor mai bogate (15—40 g/t Au) datorită acoperirii grăunților liberi de aur cu oxizi de fier sau a incorporării lor în aglomeratele foarte fine ce se produc în timpul prăjirii. Datorită acestui fapt — deși extracția de aur din concentratele mai bogate sînt mai mari decît cele obținute în cazul concentratelor mai sărace (80—90% față de 70—80%) — reziduurile rămase după cianurarea concentratelor mai bogate au un conținut de aur încă ridicat (3—8 g/t), care poate fi însă sensibil coborît prin cianurarea acestor concentrate în două trepte. În prima treaptă, constînd din cianurarea piritelor crude, se dizolvă grăunți de aur liber care sînt astfel sustrași efectului negativ constatat în timpul prăjirii; în treapta a 2-a, constînd din cianurarea reziduurilor rezultate de la prima treaptă, în prealabil prăjite, se dizolvă aurul inclus în grăunții de pirită. Procedînd în acest mod, extracția de aur crește pînă la 95%, iar conținutul de aur din reziduuri scade sub 2 g/t Au.

Concluziile studiilor anterioare au fost confirmate de studii mai recente întreprinse de autor asupra unor concentrate foarte bogate, obținute la una din uzinele de preparare a minereurilor aurifere din țară. Concentratul cu care s-au efectuat aceste studii, făcînd obiectul prezentei note, conținea 154 g/t Au (sub formă de grăunți liberi și de grăunți incluși în sulfuri), 1 420 g/t Ag, 0,4% Cu și 48% S și era caracterizat printr-o gra-

nulometrie foarte fină (circa 94% < 0,074 mm). În tabela 1 şi figurile 1 şi 2 sînt concentrate rezultatele caracteristice diferitelor încercări, efectuate în aceleaşi condiţii de lucru (PH = 9,5 ; conc. leşiei 0,15% NaCN) cu materialul crud (*A*), materialul prăjit la 800°C şi remăcinat la finetea materialului crud (*B*) şi cu materialul cianurat în două trepte (*C* şi *D*). Pentru treapta a 2-a de cianurare s-a folosit reziduul obţinut la cianurarea materialului crud după 48 ore (*C*) şi după 72 ore (*D*), conţinînd 8,6 g/t Au (*C*),

Tabela 1

Rezultate comparative ale cianurării concentratelor bogate de pirită auriferă

Timp de cianurare ore	*A* (mat. crud)		*B* (mat. prăjit)		*C* (cian.mat. crud 48 ore + prăjirea rezid.)		*D* (cian. mat. crud 72 ore + prăjirea rezid.)	
	extracţia % Au	consum kg/t NaCN	extracţia % Au	consum *) kg/t NaCN	extracţia totală % Au	consum *) total kg/t NaCN	extracţia totală % Au	consum*) total kg/t Na CN
12	68,9	3,1	64,4	2,6	—	—	—	—
24	88,9	5,6	85,7	4,3	—	—	—	—
48	94,5	7,6	90,5	5,5	94,5	7,6	—	—
72	95,5	9,5	92,3	7,1	97,8	10,1	95,5	9,5
96	95,8	10,9	92,9	8,7	98,5	10,5	97,9	11,6
120	96,1	12,3	93,2	9,8	98,7	10,9	98,4	12,2
144	—	—	—	—	—	—	98,8	12,8
Conţinut — crud	6,1		(10)**)		(2,2)**)		(2,0)**)	
rezid. — prăjit g/t Au.	—		14,5		3,0		2,8	

*) Consumurile de cianură calculate la materialul crud.
**) Conţinuturi calculate din analizele materialului prăjit.

respectiv 7,0 g/t Au (*D*) sau, după prăjire, 12,1 g/t Au (*C*) respectiv 11 g/t Au (*D*). Din compararea rezultatelor obţinute, calculate la materialul crud, rezultă că cianurarea în două trepte a concentratelor—bogate în care aurul se găseşte atît sub formă de grăunţi individualizaţi cît şi ca incluziuni în grăunţii minerali din care este alcătuit concentratul—conduce la obţinerea de extracţii superioare atît faţă de cazul cianurării materialului crud şi în special faţă de cazul cianurării materialului original prăjit.

Caracterul accentuat asimptotic al curbei de dizolvare (*A*) a aurului din concentratul crud după circa 48 ore, indică inutilitatea depăşirii acestui timp pentru treapta întîia de cianurare, fapt pus în evidenţă şi de alura curbei (*C*) care indică indici mai favorabili (extracţie de aur mai mare şi consum de cianură mai mic pentru aceeaşi durată totală de cianurare $t = 120$ ore), decît în cazul prelungirii cianurării primare pînă la 72 ore (curba *D*).

Treapta a 2-a de cianurare, efectuîndu-se cu un material sărăcit în aur — din care cel liber a fost în marea lui majoritate dizolvat în prima

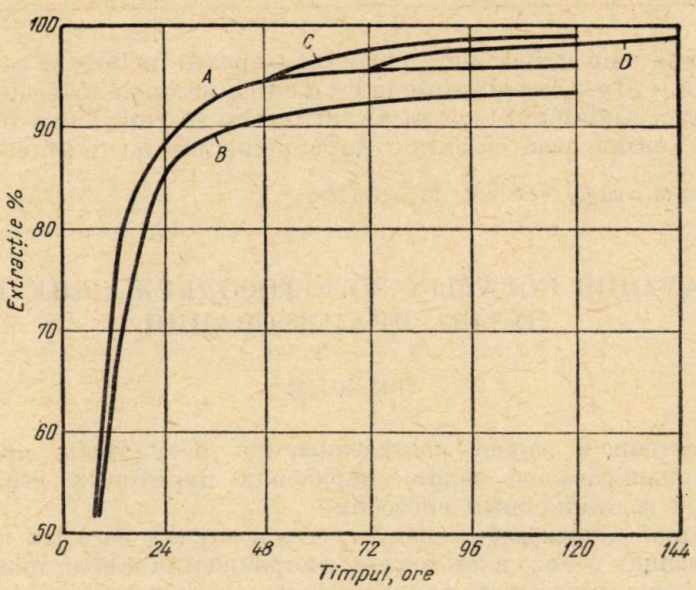

100
90
80
70
60
50
Extracție %
0
24
48
72
96
120
144
Timpul, ore
A
B
C
D

Fig. 1

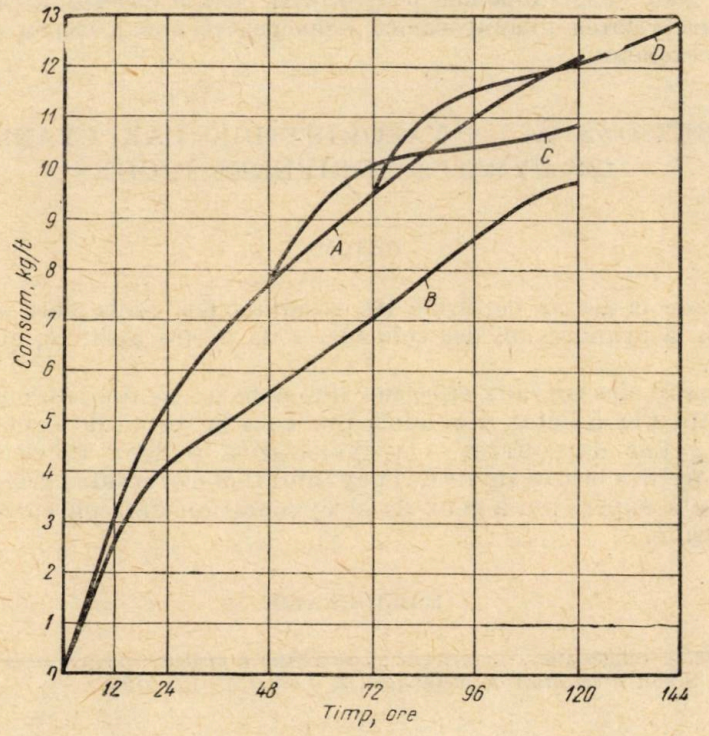

13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Consum, kg/t
12
24
48
72
96
120
144
Timp, ore
A
B
C
D

Fig. 2

treaptă, după cum indică alura curbei *A* — poate include şi concentratele sărace (cu 3—10 g/t Au) obţinute în mod curent la unele uzine de preparare, care, conform studiilor anterioare amintite, sînt susceptibile a fi prelucrate în condiţii optime prin cianurare după prealabila lor prăjire.

Primită la redacţie la data de 13 mai 1961.

ЭКСПЛУАТАЦИЯ БОГАТЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ПИРИТОВ ПУТЕМ ЦИАНИРОВАНИЯ

РЕЗЮМЕ

В настоящем труде подтверждаются результаты предыдущих работ по цианированию золотосодержащих пиритовых концентратов, полученных флотационным способом.

Из выполненных работ следует, что в случае богатых концентратов, содержащих золото в свободном состоянии или в виде тонких включений в зернах сульфидов, двухступенчатое цианирование (цианирование сырых пиритов с последующим цианированием кальцинированных остатков) дает более хорошие результаты, чем в случае, когда концентраты подвергаются цианированию непосредственно в сыром или отожженном состоянии.

CONTRIBUTIONS À LA VALORISATION PAR CYANURATION DES PYRITES AURIFÈRES RICHES

RÉSUMÉ

L'étude ci-dessus confirme les résultats des recherches antérieures relatives à la cyanuration des concentrés de pyrite aurifère, obtenus par flottation.

Il ressort des travaux effectués que dans le cas des concentrés riches — contenant l'or à l'état libre ainsi que sous la forme de fines inclusions dans des grains de sulfures — la cyanuration à deux échelons (cyanuration des pyrites brutes suivie de la cyanuration des résidus grillés) fournit des résultats supérieurs à ceux de la cyanuration des concentrés à l'état brut ou grillé.

BIBLIOGRAFIE

1. GH. VANCI şi colaboratori, *Contribuţii la valorificarea piritelor aurifere sărace din R.P.R.* Studii şi cercetări de metalurgie, **2**, *1—2*, 137—153 (1957).

Кристаллизация металлов (Cristalizarea metalelor). Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1960, 324 p.

În prezent, în U.R.S.S. se acordă o atenţie deosebită aspectelor teoretice ale proceselor de turnare, deoarece numai pe baza desăvîrşirii acestora se va putea face faţă sarcinilor puse de planul septenal de dezvoltare a industriei construcţiilor de maşini.

Pentru generalizarea experienţei acumulate şi pentru a asigura o coordonare metodică a cercetărilor în acest domeniu, Institutul de maşini al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. organizează în fiecare an conferinţe avînd ca temă teoria proceselor de turnare. Astfel, în anul 1955, în cadrul conferinţei s-au dezbătut probleme legate de hidrodinamica metalelor şi aliajelor topite; în 1956 — solidificarea metalelor; în 1957 — probleme legate de procesul formării retasurii în piesele turnate, iar în 1958 — conferinţa a discutat probleme de cristalizare a metalelor.

De remarcat că la aceste conferinţe participă pe lîngă specialiştii din domeniul turnării metalelor şi fizicieni, cristalografi, mecanici etc.

Lucrarea recenzată reprezintă o culegere a comunicărilor importante făcute la ultima conferinţă.

Problemele cristalizării metalelor prezintă un interes practic deosebit de mare pentru turnători. Condiţiile de creştere a cristalelor influenţează într-o mare măsură neomogenitatea chimică în metale, formarea unor faze nemetalice, a porozităţii, a crăpăturilor la cald şi altor defecte în piesele turnate.

Procesele de cristalizare determină formarea structurii primare, influenţînd asupra proprietăţilor fizico-mecanice ale piesei turnate.

Studiul procesului de trecere a metalelor şi aliajelor din stare lichidă în stare solidă, de cristalizare, de formare a structurii, reprezintă o problemă complicată. Deşi în ultimul timp s-au obţinut date numeroase privind teoria fizico-moleculară a cristalizării, totuşi încă sînt multe probleme, care nu au fost suficient clarificate, ca : mecanismul începerii cristalizării şi al creşterii; comportarea fazei lichide, care se găseşte la suprafaţa metalelor în curs de creştere; cauzele apariţiei diferitelor forme de creştere a cristalelor şi influenţa asupra lor a diferiţilor factori etc.

Pe de altă parte, tehnica cere cu stăruinţă rezolvarea acestor probleme, pentru a avea posibilitatea reglării şi coordonării active a procesului de cristalizare. Se cunosc deja posibilităţi de influenţare asupra metalului în decursul cristalizării, a reglării vitezei de cristalizare, prin modificarea aliajului, prin aplicarea presiunii şi a depresiunii, prin vibraţii, prin aplicarea ultrasunetului şi alte procedee fizice şi chimice.

Pentru viitor, este necesar să se dea o atenţie deosebit de mare diferitelor metode, şi mai ales acelor automate, de schimbare a condiţiilor de creştere a cristalelor. Pentru realizarea acestui scop este necesar să se folosească noi mijloace de cercetare.

Prof B. B. Guliaev prezintă în introducere starea actuală a lucrărilor de cercetare şi practica privind cristalizarea metalelor, analizînd cîteva legi generale ale cristalizării, insistînd mai ales asupra procesului de modificare a aliajelor.

Cartea cuprinde cinci capitole :

I. Probleme generale ale cristalizării metalelor.
II. Cristalizarea oţelului de construcţie.
III. Cristalizarea oţelurilor şi aliajelor cu proprietăţi speciale.
IV. Cristalizarea fontei.
V. Cristalizarea aliajelor neferoase.

În capitolul I sînt expuse problemele legăturii dintre procesul de cristalizare şi solidificare, calculul vitezei de cristalizare a metalului în volume mari, influenţa gradului de subrăcire, a incluziunilor nedizolvabile, a modificatorilor asupra cristalizării şi structurii metalelor etc.

Articolele privind cristalizarea oţelului de construcţie şi a oţelurilor speciale (capitolul II şi III) analizează probleme importante ca : mijloace de micşorare a neomogenităţii lingourilor din oţel necalmat, legătura dintre structura dendritică şi a proprietăţilor oţelului turnat de microstructură, proprietăţile mecanice ale oţelului la temperaturi apropiate de intervalul de cristalizare, cristalizarea la turnarea continuă, influenţa modificării şi vibraţiilor ultrasonice asupra cristalizării etc.

În domeniul cristalizării fontei (cap. IV) sînt analizate problemele cristalizării eutectice, a grafitizării, a segregaţiei siliciului, a mecanismului modificării fontelor etc.

În capitolul V este tratată problema cristalizării aliajelor neferoase sub presiune, în cîmp de ultrasunet, problema neomogenităţii chimice microscopice etc.

Culegerea de articole cuprinde la sfîrşit hotărîrile conferinţei, care indică cu claritate cele mai importante direcţii de cercetare în domeniul cristalizării metalelor.

Materialul este prezentat la un înalt nivel teoretic, cuprinzînd foarte multe date originale şi noi ale unor cunoscuţi oameni de ştiinţă sovietici. Lucrarea se recomandă specialiştilor din institutele de cercetări, de învăţămînt şi uzine care se ocupă cu cristalizarea metalelor şi aliajelor.

Considerăm că traducerea lucrării în limba romînă ar fi binevenită.

L. Sofroni

С. Д. ГЕРЦРИКЕН, И. Я. ДЕХТАР, *Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе* (Difuzia în metale şi aliaje în fază solidă). Государственное издательство физико-математической литературы, Москва, 1960, 564 p.

Cu toate că fenomenul de difuzie în metale a fost descoperit în urmă cu peste 100 de ani cunoaşterea mecanismului acestui proces precum şi aprecierea importanţei lui fundamentale petntru diferitele probleme ale fizicii solidului, au fost posibile numai în ultimii 15 ani cînd cercetarea ştiinţifică a folosit pe larg izotopii radioactivi.

Continuînd lucrările de pionerat în acest domeniu de ridicat nivel teoretic ale lui A. F. Ioffe şi S. I. Frenkel începute cu circa 40 ani în urmă, autorii S. D. Gherţriken şi I. Ia. Dehtiar pătrund cu profunzimea caracteristică oamenilor de ştiinţă sovietici în

cele mai subtile aspecte ale difuziei, aducînd o serie de contribuţii personale de mare valoare. Acest fapt îi situează în rîndul celor mai competente personalităţi în vastul domeniu al fenomenelor de difuzie.

Apariţia monografiei *Difuzia în metale şi aliaje în fază solidă* sub semnătura lui Gherţriken şi Dehtiar constituie un valoros aport la tezaurul literaturii ştiinţifice de înalt nivel teoretic.

În literatura mondială au mai apărut şi alte lucrări referitoare la fenomenele de difuzie.

Astfel lucrarea lui W. Iost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Acad. Press. New York; precum şi a lui Berrer (P. Бэррер, *Диффузия в твердых телах* (Difuzia în corpurile solide) 1948) tratează fenomenele de înalt nivel însă nu acordă suficientă importanţă difuziei în metale şi aliaje.

Particularităţile difuziei în metale şi aliaje sînt tratate în două monografii:

1. В. З. Бугамов, *Диффузия в металлах и сплавах*, Гостехиздат, 1949.
2. В. Зейт, *Диффузия в металлах*, ил., 1959.

Urmărind dezvoltarea furtunoasă a cercetărilor în domeniul difuziei se poate constata că monografiile arătate mai sus sînt deja depăşite în multe domenii.

În urma amplelor lucrări din domeniul folosirii energiei atomice în scopuri paşnice efectuate în U.R.S.S. au rezultat o serie de realizări de mare valoare şi în domeniul difuziei, care nu au obţinut încă o reflectare suficientă în literatura monografică. Astfel în U.R.S.S. se studiază pe larg difuzia în aliaje, acţiunea reciprocă interatomică, precum şi diferite procese în fază solidă.

Lucrarea de faţă în comparaţie cu lucrările citate mai sus este completată cu materialele cele mai noi apărute în special în perioada 1954—1958. În cea mai mare măsură sînt folosite rezultatele cercetărilor proprii ale autorilor acestei monografii şi a colaboratorilor lor. Spaţiul limitat al cărţii nu a permis autorilor să insiste în suficientă măsură asupra problemelor difuziei gazelor în metale şi aliaje.

Vastul material experimental şi teoretic al monografiei este foarte judicios prezentat în cele opt capitole.

După o prezentare teoretică cuprinzînd legile difuziei şi formulele de calcul (cap. I), autorii ne introduc în miezul problemei şi anume teoria difuziei şi metodele de cercetare a difuziei în metale şi aliaje.

Se descriu toate metodele atît cele clasice cît şi cele mai moderne bazate pe ultimele cuceriri ale tehnicii inclusiv pe folosirea izotopilor radioactivi cărora autorii le acordă aproape 50 de pagini.

Unul dintre cele mai interesante capitole (cap. VI) se ocupă cu rolul defectelor structurii cristaline în procesele de difuzie. Nenumăratele date experimentale însoţite de interpretări teoretice de un înalt nivel, demonstrează condiţionarea fenomenului de difuzie de interacţiunea atomilor din metale şi de structura lor. Se arată diferitele defecte ale structurii cristaline, precum şi influenţa lor asupra anumitor proprietăţi ale metalelor.

Parametrii de difuzie au o mare importanţă în procesele ce se petrec în metale atît la temperatură normală cît şi la temperatură ridicată. Ultimele două capitole ale monografiei tratează despre corelaţia dintre difuzie şi refractaritatea metalelor şi aliajelor precum şi utilizarea fenomenelor de difuzie în unele domenii ale tehnicii (Metaloceramica, aliaje refractare, protecţia superficială).

Lucrarea se încheie cu o anexă cuprinzînd o serie de tabele cu date fizice importante pentru procesele de difuzie.

Ceea ce se desprinde în mod evident din lucrare este importanţa studiului mobilităţii atomilor şi al defectelor reţelei cristalografice din metale şi aliaje pentru o serie de fenomene ale

fizicii stării solide și în special pentru fizica metalelor. Întreaga gamă a tratamentelor termice aplicate în tehnică aliajelor metalice sînt bazate în fond pe diferitele aspecte ale fenomenului de difuzie.

Autorii monografiei neputînd dezvolta pe larg toate aspectele problemelor, folosesc în permanență trimiteri la literatură. Cititorul care dorește să pătrundă anumite aspecte găsește o vastă bibliografie care pe lîngă că este în text este grupată pe capitole la sfîrșitul lucrării. În total se găsesc 966 de indicații bibliografice, cifră care demonstrează încă odată nivelul de la care au privit autorii problema.

Îmbinînd în mod armonios aspectul experimental cu cel teoretic autorii au marele merit de a prezenta teoria difuziei, problemă de un înalt nivel teoretic de așa manieră încît studiul ei oferă satisfacție atît experimentatorilor cît și teoreticienilor.

Monografia poate fi folositoare studenților de la facultățile corespunzătoare din institutele politehnice, și universităților și constituie un prețios ajutor pentru aspiranții și cercetătorii științifici din domeniul fizicii, chimiei și în special al metalurgiei.

Fiind una din cele mai valoroase lucrări din domeniul fizicii solidului apărută în ultima vreme, monografia *Difuzia în metale și aliaje în fază solidă* nu trebuie să lipsească din nici o bibliotecă a celor ce se ocupă cu metalurgia fizică și tratamentele termice.

A. Kathrein

I. FINNIE, W. R. HELLER, *Creep of engineering materials* (Fluajul materialelor) Mc Graw Hill Book Company, Inc. New York 1959, 341 p.

Creșterea furtunoasă a tehnicii contemporane pune în fața inginerilor proiectanți de instalații și aparate o serie de probleme noi referitoare la alegerea materialelor. Criteriul clasic de apreciere a materialelor — rezistența la rupere — care a dominat activitatea inginerească decenii întregi, constituie astăzi numai un parametru a cărui luare în considerație este necesară dar departe de a fi suficientă. Încă la începutul secolului nostru s-a constatat că materialele metalice suferă deformări permanente lente care după un timp mai îndelungat pot duce la rupere, cu toate că solicitarea era mult sub limita de rupere. Această deformare lentă a materialelor supuse unei sarcini relativ mici perioadă mai îndelungată, denumită curgere sau fluaj, a fost atribuită la început numai metalelor la temperaturi ridicate. Astăzi se știe că toate materialele solide pot curge la temperatura normală precum și la temperatura ridicată.

Inginerii proiectanți sînt foarte des puși în situația să aleagă materiale și să proiecteze piese ce vor funcționa fie total fie parțial în condiții de fluaj. În această situație se impune ca inginerii să aibă cunoștințe despre acest fenomen a cărui elucidare teoretică completă mai constituie obiectul multor cercetări, dar ale cărui aspecte practice se consideră cunoscute.

În literatura mondială există în momentul de față multe lucrări consacrate fluajului. Aceste lucrări, majoritatea de un înalt nivel teoretic, se ocupă de fenomenul ca atare și se adresează numai unei anumite categorii de specialiști.

Autorii prezentei monografii și-au propus să umple golul din literatura de specialitate și să ofere un material ușor accesibil inginerilor care să cuprindă cunoștințele curente despre fluaj și despre proiectarea pieselor și instalațiilor supuse la fluaj. Ea constituie o îmbinare a punctelor de vedere ale unui inginer I. Finnie și ale unui fizician W. Heller ambii cu o experiență științifică remarcabilă.

Combinînd principiile fundamentale ale proprietăților materialelor cu probleme importante de aplicații practice, autorii arată avantajele și dezavantajele diferitelor materiale care

ar urma să lucreze în condiţii de fluaj, dînd inginerilor o privire de ansamblu asupra problemei şi oferindu-le mijloace eficace de rezolvare practică.

În capitolul întîi se prezintă pe scurt evoluţia istorică a problemei fluajului de la prima constatare la cablurile podurilor suspendate, pînă la turbinele cu gaze ale aviaţiei moderne, insistînd asupra importanţei ei în aplicaţiile curente.

Întrucît majoritatea cititorilor sînt interesaţi în folosirea datelor despre fluaj şi nu în însuşirea tehnicii determinărilor practice de laborator — cartea adresîndu-se proiectanţilor şi nu cercetărilor — capitolul al 2-lea este foarte sumar. Se descriu încercările de fluaj cu titlu informativ prezentîndu-se modul de determinare a parametrilor caracteristici ca temperatură, tensiune şi încărcare precum şi observări despre microstructura metalelor.

Urmează un capitol despre curgerea materialelor nemetalice. După prezentarea teoretică a problemei se analizează aspectele concrete pentru mase plastice, materiale fibroase, cimenturi şi betoane.

Comportarea la fluaj şi mecanismul de curgere ale metalelor sînt tratate în capitolele 3 şi 4. În aceste capitole se insistă asupra mecanismului fluajului în diferite clase de materiale. Se prezintă aspectele structurale ale procesului, insistînd în special asupra rolului şi efectului dislocaţiilor asupra fluajului. Ca materiale specifice sînt analizate oţelurile aliate şi nealiate precum şi o serie de aliaje neferoase cu largă aplicaţie în aviaţie.

Pentru a veni în ajutorul proiectanţilor constructori de maşini se dezvoltă pe larg problema alegerii tensiunii de lucru pentru diferite condiţii de fluaj. Această problemă nefiind tratată pe larg în literatura de specialitate ocupă un volum mai larg în lucrare cuprinzînd mai multe capitole.

În încheiere, capitolul 11 prezintă cîteva aplicaţii specifice ale problemelor de fluaj. Reţinem caracterul universal al lucrării, aplicaţiile practice fiind culese din cele mai diferite domenii ale tehnicii : petrol-chimie, energetică, aviaţie, energie atomică, materiale de construcţie, mase plastice şi geologie.

Bogat ilustrată de tabele şi diagrame, lucrarea constituie un preţios îndreptar pentru inginerii proiectanţi, precum şi pentru metalurgiştii, fizicienii şi chimiştii interesaţi de proprietăţile mecanice ale materialelor solide.

Extinzînd problemele de fluaj asupra tuturor domeniilor unde poate să apară şi privind problema mai mult din punctul de vedere al proiectantului, autorii s-au ferit să intre prea mult în aspectele complicate teoretice ale fluajului, indicînd în special date în vederea alegerii materialelor necesare constructorului.

Autorii au reuşit să concentreze într-un mod bine închegat un material foarte vast. Referinţele bibliografice ce însoţesc fiecare capitol şi cuprinse în indexul alfabetic al autorilor de la sfîrşitul cărţii cuprind un număr impresionant de lucrări apărute în toată lumea.

În încheiere remarcăm execuţia grafică ireproşabilă a lucrăriii.

A. Kathrein

C. LEYMONIE, *Les traceurs radioactifs en métallurgie physique* (Trasorii radioactivi în metalurgia fizică). Dunod, Paris, 1960.

Datorită uşurinţei de a detecta şi recunoaşte atomii marcaţi şi a sensibilităţii deosebite a metodelor de înregistrare a radiaţiilor emise de ei, utilizarea izotopilor radioactivi ca trasori se răspîndeşte din ce în ce mai mult, atît în cîmpul cercetării ştiinţifice cît şi în cel al aplicaţiilor practice. Cartea *Trasorii radioactivi în metalurgia fizică* a lui C. L e y m o n i e este una dintre cele mai recente încercări de unificare şi sistematizare a materialului bibliografic cuprinzător apărut în ultimii ani în domeniul aplicaţiilor radioizotopilor la cercetările de metalurgie fizică.

La fel tuturor studiilor de acest gen, lucrarea lui L e y m o n i e are în introducere un capitol de generalităţi asupra izotopilor radioactivi, proprietăţilor radiaţiilor nucleare şi metodelor mai importante de detecţie. Foarte rezumativă, fără a avea pretenţia de-a oferi un îndreptar în lucru, această iniţiere este totuşi suficient de completă pentru cititorul interesat să se informeze în acest domeniu.

Cuprinsul propriu-zis al cărţii este împărţit în patru capitole mari, corespunzătoare celor patru fenomene ale metalurgiei fizice în a căror studiere izotopii radioactivi se dovedesc deosebit de utili, anume: *difuzia, segregaţia, reacţiile superficiale* şi *echilibrul fazelor condensate cu vaporii*.

Domeniul în care radioizotopii reuşesc să cîştige prioritatea asupra tuturor celorlalte metode de studiu, este cel al *difuziei*. Trasorii radioactivi oferă *singurul* mijloc direct, de a urmări un colectiv de atomi într-un mediu de atomi de aceeaşi natură, constituind astfel calea unică de realizare a fenomenelor de *autodifuzie*. S-au determinat pe această cale coeficienţii de autodifuzie în fază solidă pentru un număr mare de metale. Tabloul datelor obţinute pînă în prezent pentru aceşti coeficienţi este dat în încheierea paragrafului consacrat fenomenelor de autodifuzie. În aceeaşi ordine de idei, sînt citate şi cele cîteva lucrări existente cu privire la influenţa deformărilor mecanice asupra vitezelor de autodifuzie.

Un alt fenomen de difuzie în al cărui studiu metodele radioizotopice s-au dovedit deosebit de fructuoase, este *difuzia în diluţie infinită*. În acest domeniu căruia i s-a acordat mult interes în ultimul timp, ca urmare a consecinţelor sale teoretice, se citează o serie de lucrări, ale căror rezultate sînt sumarizate într-un tabel de coeficienţi de difuzie în diluţie infinită.

Sînt prezentate, în continuare, lucrări care studiază *difuzia în aliaje*, urmărind în special dependenţa energiilor de activare a difuziei şi deci a coeficienţilor de difuzie, de proporţia elementelor de aliere şi impurităţilor. Se citează astfel rezultate privitoare la aliajele argintului, fierului, cobaltului, nichelului, cuprului şi titanului, precum şi date asupra coeficienţilor de difuzie în compuşii intermetalici InSb, GaSb.

Înainte de a enumera aceste rezultate obţinute de lucrările asupra difuziei în volum cu ajutorul trasorilor radioactivi, autorul face o analiză a metodelor experimentale utilizate, indicînd în cazul fiecărei metode forma corespunzătoare a soluţiei ecuaţiei lui Fick (care permite determinarea constantei de difuzie). Sînt precizate în acest capitol, avantajele, neajunsurile şi limitele de aplicabilitate ale diferitelor variante experimentale ale celor trei metode generale de trasare radioactivă în metale: 1) Metoda *secţionării* de suprafeţe dintr-o probă în care a fost introdus un element marcat; 2) Metoda de *absorbţie* a radiaţiilor în probe; 3) Metoda de *autoradiografie*.

Problema *difuziei intergranulare* preferenţiale a fost abordată prin metode radioactive încă din 1928. Lucrările recente caută să stabilească prin metode de secţionare, metode de determinare continuă a activităţii superficiale în timpul recoacerii şi metode autoradiografice, coeficienţii de difuzie intergranulară şi influenţa purităţii metalului asupra lor. Interesante sînt lucrările care stabilesc dependenţa difuziei intergranulare de orientarea cristalină a granulelor contingente, trăgînd concluzii asupra structurii şi energiei rosturilor intergranulare. În aceeaşi ordine de idei sînt citate o serie de lucrări care reuşesc să dea în condiţii experimentale foarte dificile, indicaţii asupra difuziei preferenţiale pe liniile de dislocaţie cristalină în monocristale.

În încheierea capitolului de difuzie sînt prezentate cele cîteva lucrări existente în problemele difuziei *superficiale*, difuziei *metaloizilor* în *metale* şi difuziei în *metale lichide*.

În capitolul consacrat *segregaţiilor* se analizează în primul rînd metodele radioactive aplicate pentru punerea în evidenţă şi determinarea cantitativă a segregaţiilor interdendritice şi majore. Ele se bazează în general pe efectuarea examenului fotometric al autoradiografiilor

probelor. Se studiază, de asemenea, pe baza lucrărilor experimentale existente, condiţiile de recoacere necesare omogenizării, precum şi fenomenul de omogenizare prin forjare la cald. Metoda de determinare cantitativă a segregaţiilor a fost folosită între altele şi pentru determinarea coeficienţilor de distribuţie la topirea zonară.

În autoradiografiile făcute în scopul studierii fenomenului de fuziune mai timpurie a rosturilor, se constată uşor segregaţia preferenţială de impurităţi în rosturi. Sensibilitatea metodei a permis observarea directă a acestor segregaţii, chiar şi în cazul metalelor foarte pure. Neelucidat este deocamdată fenomenul de localizare preferenţială a impurităţilor pe una din lizierele zonei intergranulare. Deoarece se presupune că acest efect are loc sub acţiunea unui gradient de temperatură în probă, ar fi utile lucrări care să asocieze metoda autoradiografică unui mijloc de determinare exactă a gradientului termic.

Diferită de această segregaţie pusă pe seama solubilităţii mai mari a impurităţilor în faza lichidă, se poate pune în evidenţă cu ajutorul radioizotopilor şi segregaţia *de echilibru* sau *precipitarea în stare solidă*, care are loc spre deosebire de prima chiar la concentraţii foarte mici ale impurităţilor. S-a arătat că pe seama segregaţiilor de acest tip pot fi puse fenomenele de coroziune intergranulară în oţeluri inoxidabile feritice (segregări de carbon), fragilizarea fierului (segregaţii de fosfor), precipitările de bor în oţeluri, îmbătrînirea oţelului după călire (precipitări de carbon) etc.

Lucrări recente de radioizotopie sînt pe cale de a elucida şi rolul sodiului în fenomenul de modificare a aliajului de Al-Si. Experienţele făcute, indică drept cauze posibile ale fenomenului, fie adsorbţia sodiului în germeni, fie adsorbţia sa la suprafaţa cristalelor de aluminiu. Se citează de asemenea cîteva studii referitoare la segregarea sulfului în fier.

Capitolul *Reacţii şi mecanisme superficiale*, tratează în primul loc aspectele fizice şi electrochimice ale schimbului izotopic, fenomen care poate fi studiat exclusiv prin intermediul atomilor marcaţi. Schimbul izotopic îşi găseşte aplicaţie în metalurgie, fiind un mijloc de a depune pe suprafeţe metalice straturi active de grosime extrem de mică, procedeu folosit în experienţe de măsură a uzurii metalelor. Fenomenul oferă în plus posibilitatea de a realiza prin schimb izotopic adsorbţii preferenţiale de atomi radioactivi pe unul dintre componenţii unui aliaj şi deci de a scoate în evidenţă acest component în micrografie, ceea ce e de mare utilitate în practica metalografică.

În continuare, este prezentat un bogat material experimental referitor la *coroziune* şi *inhibiţie*. Metode radioactive au fost folosite şi în studiul *oxidării*, în deosebi pentru determinarea coeficienţilor de difuzie a oxigenului în stratul de oxid precum şi la urmărirea migraţiei interfeţei oxid-metal.

Ultimul capitol este consacrat aplicării trasorilor radioactivi la determinarea constantelor termodinamice ale sistemelor metalice. În particular, sînt amintite o serie de lucrări care măsoară prin intermediul atomilor marcaţi din masa de metal condensat, tensiunile de vapori şi determină cu ajutorul acestora activitatea termodinamică a soluţiilor şi interacţiunile dintre o impuritate şi un solvent. Condiţiile de condensare a vaporilor metalici într-un mediu rece, constituie la rîndul lor obiectul cîtorva lucrări citate.

Preţioasă prin documentarea abundentă utilizată, cartea lui L e y m o n i e depăşeşte stilul unei simple enumerări bibliografice. Datele citate sînt interpretate sintetic, rezultatele prezentate critic şi comparativ. Expunerea riguroasă şi cu toate acestea accesibilă, este deosebit de clară. Lucrarea se adresează metalurgiştilor şi fizicienilor interesaţi în probleme de corp solid. Ea este destinată în egală măsură fizicienilor nucleariști, oferindu-le un larg domeniu de aplicare al metodelor de izotopie radioactivă.

M. Someşan

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R.

METALURGIE

ELENA LĂBUȘCĂ, **Introducere în metalurgia pulberilor**, 289 p., 13,50 lei.

[redacted]

188 p., 8,80 lei.

CONSTRUCȚII

R. J. BALLY, **Metode electrice de îmbunătățire a pămînturilor în lucrările de construcții**, 248 p. + + 11 pl., 10 lei.

GH. RUSU, **Tehnica măsurătorilor în construcțiile masive**, 319 p., 25,90 lei.

E. ZAHARESCU, **Contribuții la studiul capacității portante a fundațiilor**, 300 p. + 4 pl., 16,40 lei.

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

4

ANUL VI

1961

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

4

ANUL VI

1961

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

Academician TRAIAN TR. NEGRESCU — *redactor responsabil*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; L. SOFRONI; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție*.

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VI, nr. 4 1961

SUMAR

METALURGIE FIZICĂ Pag.

TRAIAN DUMITRESCU, CONSTANTIN IONESCU şi M. SOLACOLU, Contribuţie la stabilirea cineticii transformării austenitei în bainită 359

M. PROTOPOPESCU, N. PETRESCU, D. DRIMER şi A. MOROIANU, Compusul semiconductor InSb pentru traductoare magnetometrice 375

TRAIAN DUMITRESCU şi M. SOLACOLU, Cercetări cu privire la fonta cu grafit nodular aliată cu siliciu şi fonta cenuşie aliată cu cupru, ca materiale pentru segmenţi de piston 395

METALURGIA PULBERILOR

A. DOMŞA, S. KOVÁCS, H. COLAN, T. BERECZKI şi G. MÜLLER, Influenţa compoziţiei şi a condiţiilor de elaborare asupra caracteristicilor pieselor de contact sinterizate din pulberi metalice 413

METALURGIE EXTRACTIVĂ

ŞERBAN SOLACOLU, Echilibrele termice ale sistemului $MgO-MgO\cdot Al_2O_3-(MgO\cdot Fe_2O_3)-2MgO\cdot SiO_2-2CaO\cdot SiO_2$ cu aplicaţii la mecanismul reacţiilor refractarelor magnezite 425

ALEXANDRU LUPU şi LAURA GRIGORIU, Cu privire la utilizarea gazului metan în procesele de reducere a metalelor. III. Reducerea oxidului de plumb cu ajutorul gazului metan 451

SEVER TĂTARU şi DOINA ŞTEFĂNOIU, Folosirea ioniţilor în hidrometalurgia molibdenului 475

NOTE 483

INFORMAŢII 489

RECENZII 493

INDEX ALFABETIC 503

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VI, nº 4 1961

SOMMAIRE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE Page

TRAIAN DUMITRESCU, CONSTANTIN IONESCU et M. SOLACOLU, Contribution à la détermination de la cinétique de la transformation de l'austénite en bainite 359

M. PROTOPOPESCU, N. PETRESCU, D. DRIMER et A. MOROIANU, Le composé semi-conducteur InSb pour traducteurs magnétométriques . . . 375

TRAIAN DUMITRESCU et M. SOLACOLU, Recherches sur la fonte à graphite nodulaire contenant du silicium et sur la fonte grise contenant du cuivre, comme matériaux pour segments de piston 395

MÉTALLURGIE DES POUDRES

A. DOMŞA, S. KOVÁCS, H. COLAN, T. BERECZKI et G. MÜLLER, Influence de la composition et des conditions d'élaboration sur les caractéristiques des pièces de contact, obtenues par le frittage de poudres métalliques . . . 413

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

ŞERBAN SOLACOLU, Équilibres thermiques du système $MgO - MgO \cdot Al_2O_3 - (MgO \cdot Fe_2O_3) - 2MgO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2$ avec des applications au mécanisme des réactions des réfractaires magnésitiques 425

ALEXANDRU LUPU et LAURA GRIGORIU, Sur la possibilité d'utiliser le méthane comme réducteur dans la métallurgie du plomb. III. Réduction de l'oxyde de plomb à l'aide du méthane 451

SEVER TĂTARU et DOINA ŞTEFĂNOIU, Utilisation des ionites dans l'hydrométallurgie du molybdène 475

NOTES 483

INFORMATIONS 489

COMPTES RENDUS 493

INDEX ALPHABÉTIQUE 503

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VI, № 4 1961

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ Стр.

ТРАЯН ДУМИТРЕСКУ, КОНСТАНТИН ИОНЕСКУ и М. СОЛАКОЛУ Определение кинетики превращения аустенита в бейнит . . . 359

М. ПРОТОПОПЕСКУ, Н. ПЕТРЕСКУ, Д. ДРИМЕР и А. МОРОЯНУ, Полупроводниковое соединение InSb для магнитометрических датчиков 375

ТРАЯН ДУМИТРЕСКУ и М. СОЛАКОЛУ, Исследования сфероидального, легированного кремнием чугуна и серого, легированного медью чугуна, как материалов для поршневых колец 395

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

А. ДОМША, С. КОВАЧ, Г. КОЛАН, Т. БЕРЕЦКИ и Г. МЮЛЛЕР, Влияние состава и условий производства на характеристику спекшихся контактных частей из металлических порошков . 413

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ШЕРБАН СОЛАКОЛУ, Термические равновесия системы $MgO-MgO\cdot Al_2O_3-(MgO\cdot Fe_2O_3)-2MgO\cdot SiO_2-2CaO\cdot SiO_2$ с применением к механизму реакций магнезитных огнеупоров 425

АЛЕКСАНДРУ ЛУПУ и ЛАУРА ГРИГОРИУ, О возможности использования метана в качестве восстановителя в металлургии свинца. III. Восстановление окиси свинца с помощью газа метана 451

СЕВЕР ТАТАРУ и ДОЙНА ШТЕФЭНОЮ, Использование ионитов в гидрометаллургии молибдена 475

ЗАМЕТКИ 483

ИНФОРМАЦИИ 489

РЕЦЕНЗИИ 493

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ 503

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

CONTRIBUȚIE LA STABILIREA CINETICII TRANSFORMĂRII AUSTENITEI ÎN BAINITĂ

DE

TRAIAN DUMITRESCU, CONSTANTIN IONESCU și M. SOLACOLU

Agregatul acicular de ferită și carburi, cunoscut în general sub numele de bainită, se formează atît în oțelurile carbon cît și în cele aliate prin transformarea izotermă a austenitei în intervalul Ar'', cît și la răcire continuă, cu anumite viteze de răcire, în același interval de temperatură. Bainita formată în oțelurile carbon în partea superioară a intervalului Ar'' — sub cotul perlitic din diagrama TTT — diferă în raport cu bainita formată în partea inferioară a intervalului Ar'', în apropierea temperaturii Ms, în ceea ce privește aspectul microstructural și comportarea față de reactivii metalografici. Din acest motiv în literatura de specialitate se face distincție între cele două bainite denumindu-le bainită superioară și bainită inferioară. Bainita superioară constă din plăcuțe de ferită și precipitări de carburi, iar bainita inferioară se aseamănă cu martensita de revenire, deosebindu-se de aceasta prin faptul că, pentru același oțel, bainita este mai fină decît martensita revenită la aceeași temperatură [1], [2]. Plăcuțele de ferită din bainita superioară dintr-un grăunte de austenită, au aceeași orientare [3] și particulele de carburi sînt dispuse paralel cu axa mare a lamelelor de ferită [4]. Plăcuțele de ferită din bainita inferioară au o distribuție întîmplătoare [3], relațiile cristalografice cu austenita fiind cele descrise de Kurdjumov și Sachs (citat după [7]).

Ko și Cottrell au arătat că pentru o anumită compoziție chimică a oțelului, caracteristicile structurale ale bainitei variază gradat cu temperatura la care are loc reacția de formare a bainitei [2]. Însă, cercetările efectuate cu microscopul electronic asupra structurilor bainitice au permis a se stabili că schimbarea caracteristicilor structurale ale bainitei nu are loc gradat cu temperatura, ci se produce într-un interval de temperatură relativ îngust și anume între 310—350°C [5], [6].

Radcliffe şi Rollason [6] plecînd de la această constatare au presupus că la temperaturi superioare şi inferioare intervalului 310—350°C, mecanismul tansformării austenitei în bainită trebuie să fie diferit. Aceşti autori studiind un oţel cu 0,65%C şi trei aliaje pure fier-carbon cu 0,77; 1,07 şi 1,20%C au constatat că valorile rezistivităţii electrice a bainitei şi perlitei diferă apreciabil la temperaturi mai mici de 350°C. Pentru temperaturi mai mari de 350°C valorile rezistivităţii electrice pentru bainită şi perlită diferă puţin, cu o valoare aproape constantă pentru oţelul carbon şi sînt identice pentru aliajele pure Fe—C, indiferent de conţinutul în carbon. În timpul determinărilor curbelor cineticii transformării austenitei în bainită sub 350°C s-a observat ca fenomen însoţitor o creştere a lungimii epruvetelor, manifestată prin curbarea lor. Pe baza curbelor cineticii transformării austenitei în bainită, autorii menţionaţi calculează valorile constantei n, din ecuaţia lui Zener, în funcţie de temperatură, stabilind că valorile lui n se schimbă brusc în jurul temperaturii de 350°C. Aceiaşi autori, calculînd energiile de activare, constată că valorile energiilor de activare, indiferent de compoziţia aliajului Fe—C, la temperaturi mai mari de 350°C depăşesc de două ori valorile energiei de activare sub 350°C. La rezultate similare ajung şi alţi cercetători, prin aceleaşi metode de investigaţie [7].

P. Vasudevan, W. Graham şi Y. Axon [8], studiind un oţel carbon cu 0,97%C, stabilesc de asemenea că la temperatura de 350°C are loc o modificare a procesului de transformare a austenitei în bainită, pusă în evidenţă de schimbarea amplitudinii dilataţiei, valorii energiei de activare şi conţinutului de carbon din ferită. În intervalul 350°C —*Ms* dilataţia şi conţinutul în carbon cresc continuu. În vecinătatea temperaturii *Ms* dilataţia atinge valori duble faţă de dilataţia bainitei superioare, iar conţinutul în carbon al feritei se ridică pînă la 0,3%, în timp ce ferita din bainita superioară nu dizolvă carbon. Calculînd energiile de activare autorii găsesc pentru bainita superioară valoarea de 34 000 cal/mol, iar pentru bainita inferioară valoarea de 14 000 cal/mol.

Modificarea procesului de formare a bainitei în jurul temperaturii de 350°C este pusă în evidenţă, în plus, de schimbarea alurii curbelor din diagramele *TTT* şi a aspectelor microstructurale, după cum au arătat, cu mici deosebiri, o serie de cercetători [6], [7], [8], [9], [10], [11].

Scopul lucrării. Plecînd de la cunoştinţele actuale, relativ restrînse, asupra cineticii transformării izoterme a austenitei în bainită, lucrarea îşi propune a aduce completări şi noi precizări asupra procesului de formare a bainitei în unele oţeluri aliate şi nealiate.

Condiţiile de lucru. Transformarea austenitei în bainită a fost studiată pe cale dilatometrică cu o instalaţie cu sensibilitate mare [12] pentru două oţeluri carbon şi două oţeluri aliate dintre care unul este aliat cu crom, siliciu şi vanadiu iar celălalt cu siliciu.

Compoziţiile chimice ale oţelurilor sînt arătate în tabela 1.

Epruvetele folosite au avut dimensiunile : diametrul 1,5 mm şi lungimea 13 mm. Epruvetele au fost recoapte timp de 8 ore la 925°C, în vid, cu răcire în cuptor. Structura epruvetelor în secţiune a fost omogenă şi lipsită complet de decarburare. Mărimea grăunţilor ereditari determinată

prin metoda cementării corespunde, după STAS 5490-56, punctajului 6 —7, pentru oţelurile carbon şi punctajului 7—8 pentru cele aliate.

Încălzirea pentru austenitizare a fost efectuată pentru toate oţelurile la 850°C, timp de 15 min. Mărimea grăunţilor reali, în aceste condiţii de

Tabela 1

Calitatea oţelului	C %	Mn %	Si %	Cr %	Ni %	Cu %	V %	P %	S %
OSC8	0,80	0,32	0,28	0,04	0,06	0,16	—	0,018	0,008
OSC9	0,93	0,22	0,26	0,06	0,02	0,15	—	0,017	0,012
Arc1	0,59	0,68	1,74	1,06	0,04	0,16	0,14	0,017	0,008
Arc4	0,55	0,77	1,74	0,06	0,04	0,12	—	0,022	0,010

austenitizare, a corespuns punctajului 11 pentru oţelurile carbon şi punctajului 8 pentru oţelurile aliate.

Pentru austenitizare şi descompunere izotermă au fost folosite băi de metale topite. Pentru asigurarea unei uniformizări rapide a temperaturii băii şi epruvetelor cît şi temperaturii în secţiunea epruvetelor tuburile de cuarţ ale dilatometrului au fost prevăzute cu deschideri largi pentru realizarea unui contact intim şi rapid între epruvetă şi baia metalică. Reglarea şi menţinerea temperaturii de austenitizare au fost efectuate cu o precizie de ± 5°C, iar a temperaturii de transformare a austenitei au fost făcute cu o precizie de ± 1°C.

Rezultatele obţinute. În figurile 1, 2, 3 şi 4 sînt prezentate curbele cineticii transformării izoterme a austenitei, obţinute dilatometric şi microscopic, la diferite temperaturi în intervalul Ar'', pentru cele patru oţeluri studiate. Se constată că, pentru fiecare oţel, dilataţia epruvetelor provocată de descompunerea completă a austenitei, sau chiar de descompunerea parţială a austenitei ca în cazul oţelului Arc1, creşte pe măsură ce reacţia bainitică se desfăşoară la o temperatură mai mică.

Variaţia valorilor dilataţiei epruvetelor în funcţie de temperatura reacţiei bainitice este reprezentată pentru fiecare oţel separat în diagramele din figurile 5, 6, 7 şi 8.

Se constată că dilataţia produsă de transformarea austenitei în bainită creşte liniar pînă la o anumită temperatură şi apoi, într-un interval de temperatură, a cărui extindere este funcţie de natura oţelului, are loc un salt în creşterea valorilor dilataţiei. Mai departe, pe măsură ce temperatura scade, valorile dilataţiei cresc din nou în mod liniar, însă cu alt coeficient de creştere faţă de prima parte a intervalului de temperaturi studiate. Pentru oţelul carbon OSC8, cu 0,80% carbon, saltul în variaţia creşterii dilataţiei epruvetelor se plasează în intervalul 370—320°C, iar oţelul OSC9, cu 0,93% carbon, prezintă saltul în variaţia dilataţiei în intervalul 370—330°C. Pentru oţelul hipoeutectoid aliat cu Cr—Si—V, Arc1, saltul se manifestă în intervalul 380—345°C, iar pentru oţelul hipoeutectoid aliat cu siliciu, Arc4, saltul se produce între 395—340°C.

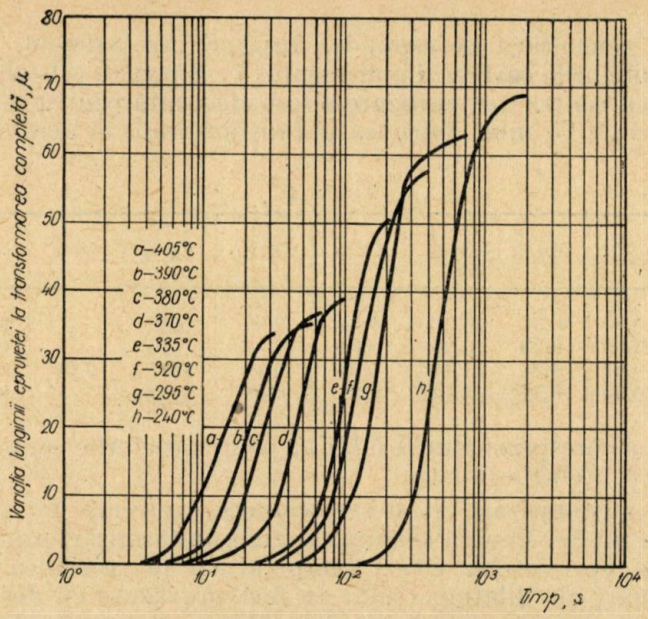


Fig. 1. — Curbele cineticii transformării izoterme a austenitei pentru oţelul OSC8 la diverse temperaturi în domeniul bainitic.

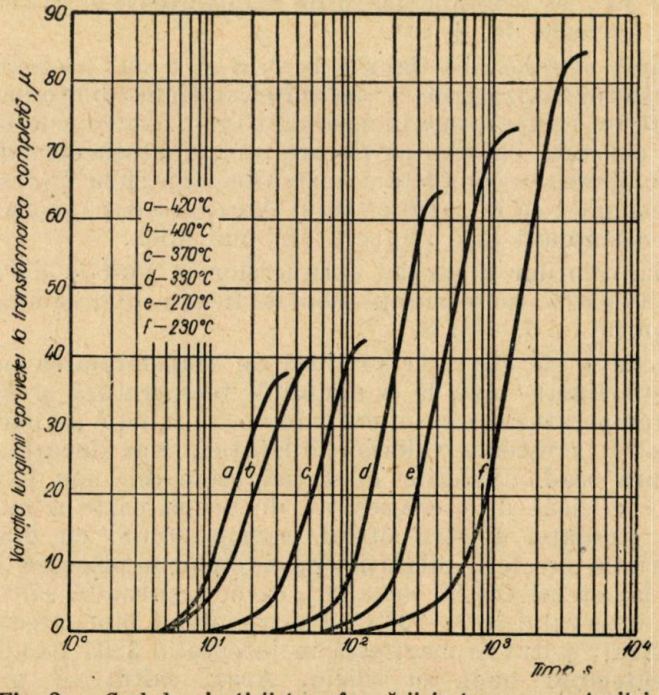


Fig. 2. — Curbele cineticii transformării izoterme a austenitei pentru OSC9 la diverse temperaturi în domeniul bainitic.

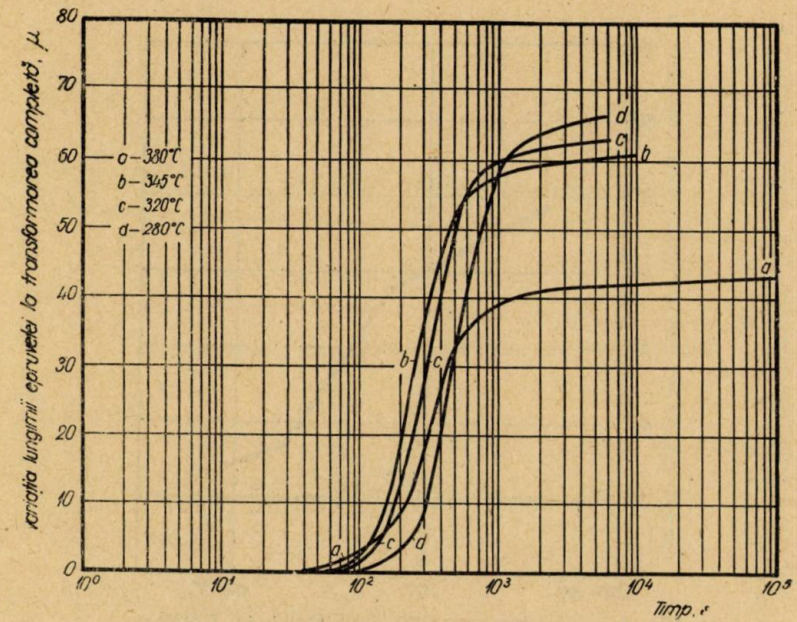


Fig. 3. — Curbele cineticii transformării izoterme a austenitei pentru Arc1 la diverse temperaturi în domeniul bainitic.

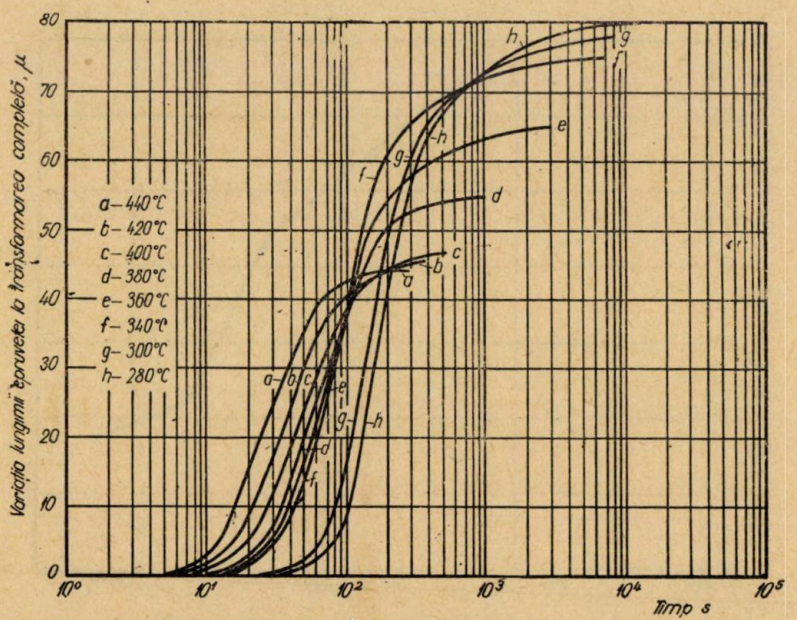


Fig. 4. — Curbele cineticii transformării izoterme a austenitei pentru Arc4 la diverse temperaturi în domeniul bainitic.

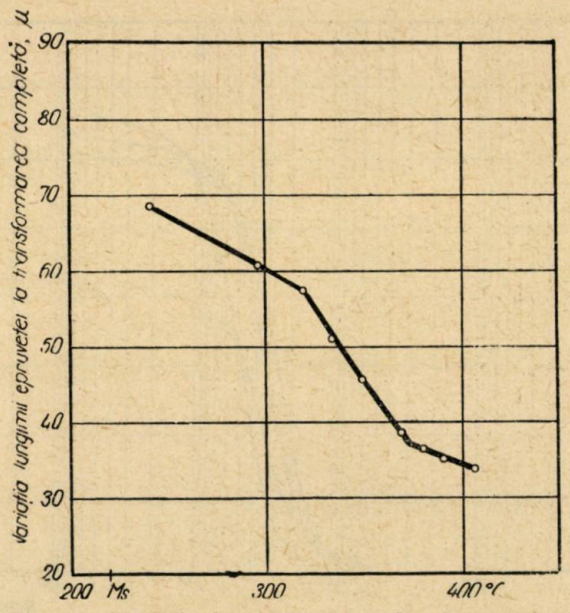


Fig. 5. — Variația lungimii epruvetelor la transformarea izotermă a austenitei la diverse temperaturi în domeniul bainitic pentru oțelul OSC8.

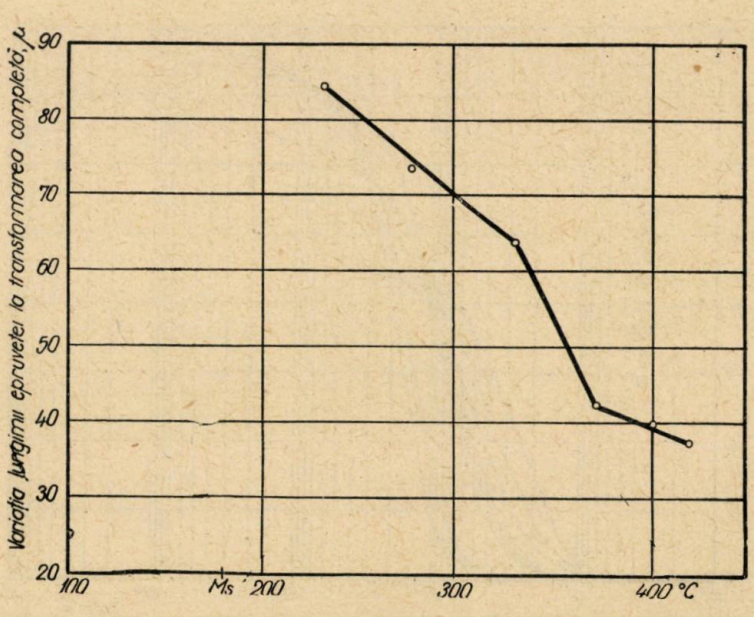


Fig. 6. — Variația lungimii epruvetelor la transformarea izotermă a austenitei la diverse temperaturi în domeniul bainitic pentru oțelul OSC9.

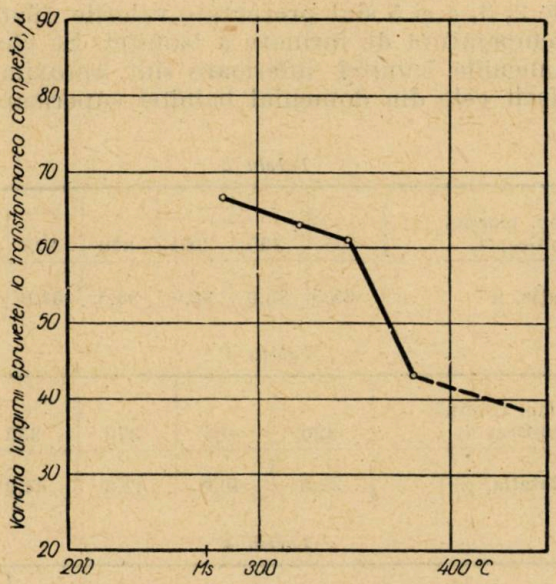


Fig. 7. — Variația lungimii epruvetelor la transformarea izotermă a austenitei la diverse temperaturi în domeniul bainitic pentru oțelul Arc1.

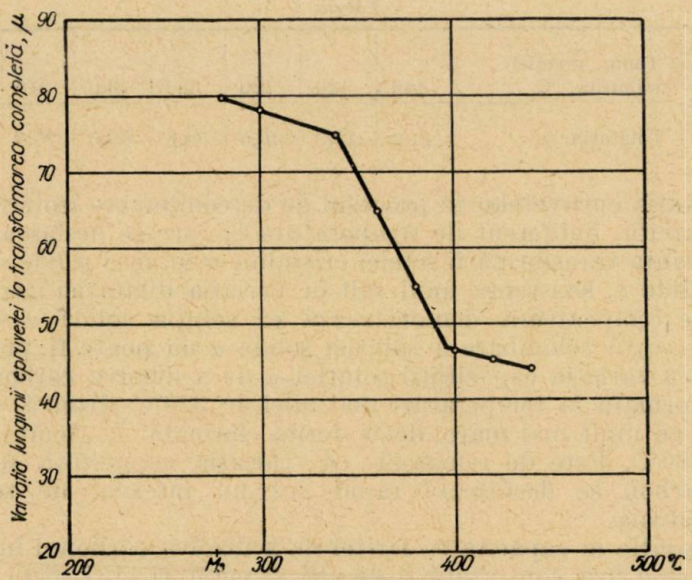


Fig. 8. — Variația lungimii epruvetelor la transformarea izotermă a austenitei la diverse temperaturi în domeniul bainitic pentru oțelul Arc4.

În tabelele 2, 3, 4 și 5 sînt prezentate valorile dilatației epruvetelor în funcție de temperatura de formare a bainitei. Se observă că valorile dilatației în domeniile bainitei inferioare sînt aproximativ de 1,5—2,3 ori mai mari decît cele din domeniul bainitei superioare.

Tabela 2

Oțelul OSC8	Temp. reacției bainitice, °C	405	390	380	370	335	320	295	240
	Dilatația, μ	33,5	35,0	36,5	38,5	51,0	57,5	62,5	68,0

Tabela 3

Oțelul OSC9	Temp. reacției bainitice, °C	420	403	370	330	270	230
	Dilatația, μ	37,5	40,0	42,5	64,0	76,0	84,5

Tabela 4

Oțelul Arc1	Temp. reacției bainitice, °C	—	390	380	345	320	280
	Dilatația, μ	transformare incompl.		43,0	61,0	63,0	66,5

Tabela 5

Oțelul Arc4	Temp. reacției bainitice, °C	440	420	400	380	360	310	300	280
	Dilatația, μ	44,0	45,0	46,5	54,5	65,0	75,0	78,0	80,0

Dilatația epruvetelor în procesul de descompunere izotermă a austenitei în bainită, indiferent de temperatura la care se desfășoară procesul este consecința transformării rețelei cristaline a soluției solide γ în rețeaua soluției solide α. Existența unui salt în variația dilatației într-un anumit interval de temperatură demonstrează că soluția solidă α se modifică sensibil. Această schimbare a soluției solide α nu poate fi pusă în legătură decît cu variația capacității soluției α de a dizolva carbonul. Reiese că ferita formată la temperaturi mai mici de 320°C dizolvă o cantitate de carbon cu mult mai mare decît ferita formată la temperaturi mai mari de 380°C. Este de remarcat că variația capacității feritei de a dizolva carbon se desfășoară rapid într-un interval de temperatură relativ restrîns.

O variație în capacitatea feritei de a dizolva carbonul în funcție de temperatură a fost constatată și de alți cercetători [13], [14].

G. Sirovich [13], studiind dilatația cubică a fierului pur la încălzire și răcire continuă, a stabilit că la temperatura de circa 370°C

fierul α_1 trece în fierul α_2 și că fierul α_1 caracteristic temperaturilor mai mici de 370°C dizolvă carbon, în timp ce fierul α_2 nu dizolvă carbon.

Studiind dilatometric transformările care au loc la încălzire și răcire, în oțeluri diferit tratate termic, s-a constatat [14] o anomalie dilatometrică în jurul punctului Sirovich care s-a explicat de asemenea prin variația solubilității carbonului în ferită în funcție de temperatură.

O. Bolgiu, M. Bolgiu și Tr. Negrescu [15] studiind dilatația unui fier cu puritate înaintată, la încălzire, au găsit o serie de variații ale coeficientului de dilatație a fierului. Dintre acestea una se extinde în intervalul 346—407°C și corespunde punctului lui Sirovich. Bazați pe date experimentale obținute pe diferite căi de investigație aceiași autori au ajuns la concluzia că „modificările constatate sînt datorite unor schimbări corespunzătoare în structura atomilor de fier".

În prezent, este acceptată opinia că cu cît forțele de legătură sînt mai mari, cu atît coeficientul de dilatație este mai mic [16]. Ca urmare, în cazul transformării austenitei în bainită coeficientul de dilatație crescînd brusc în intervalul 380—320°C—figurile 5, 6, 7 și 8— rezultă că și forțele interatomice sînt mici ceea ce favorizează solubilitatea carbonului în fierul α.

Din datele experimentale obținute reiese în mod evident că bainita inferioară se deosebește esențial de bainita superioară, formată la temperaturi mai mari de 380°C, prin faptul că ferita din bainita inferioară dizolvă carbon, iar ferita din bainita superioară nu dizolvă carbon și este deci identică cu ferita din perlită.

Această deosebire reflectă și o modificare a procesului de formare a bainitei inferioare față de cel al bainitei superioare.

Putem deci admite că în procesul de formare a bainitei superioare separarea plăcilor de ferită este însoțită de difuziunea carbonului în austenită și concentrarea carbonului în regiunile din austenită învecinate cu plăcile de ferită. Procesul nu se poate continua decît în urma îndepărtării carbonului din austenita îmbogățită în carbon, întrucît ca urmare a creșterii conținutului de carbon stabilitatea austenitei crește. Îndepărtarea carbonului și desfășurarea în continuare a procesului de formare a bainitei au loc prin precipitarea carburilor în austenită.

În bainita inferioară ferita se separă ca o soluție suprasaturată în carbon, ceea ce produce creșterea volumului regiunilor de austenită transformată. Presiunea opusă de masa de austenită netransformată împiedică creșterea plăcilor de ferită. Pentru continuarea procesului este necesară micșorarea acestei presiuni, ceea ce se realizează prin difuziunea carbonului și precipitarea carburilor în ferită. În cele din urmă, însă, ferita din bainita inferioară reține carbon în soluție pînă la o limită care este funcție de compoziția oțelului și temperatura la care se formează bainita.

Diagramele TTT construite pe baza curbelor cineticii transformării izoterme a austenitei în intervalul Ar'' sînt arătate în figurile 9, 10, 11 și 12.

Se constată că în diagrama 12, a oțelului hipoeutectoid aliat cu siliciu, Arc4, curbele prezintă o modificare evidentă de alură în intervalul

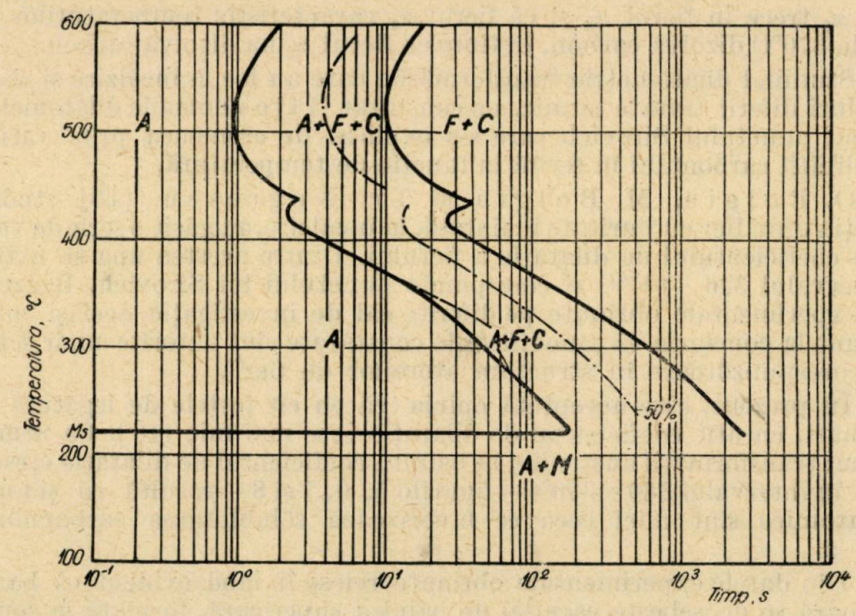


Fig. 9. — Diagrama *TTT* în domeniul 600°C—Ms pentru oţelul OSC8.

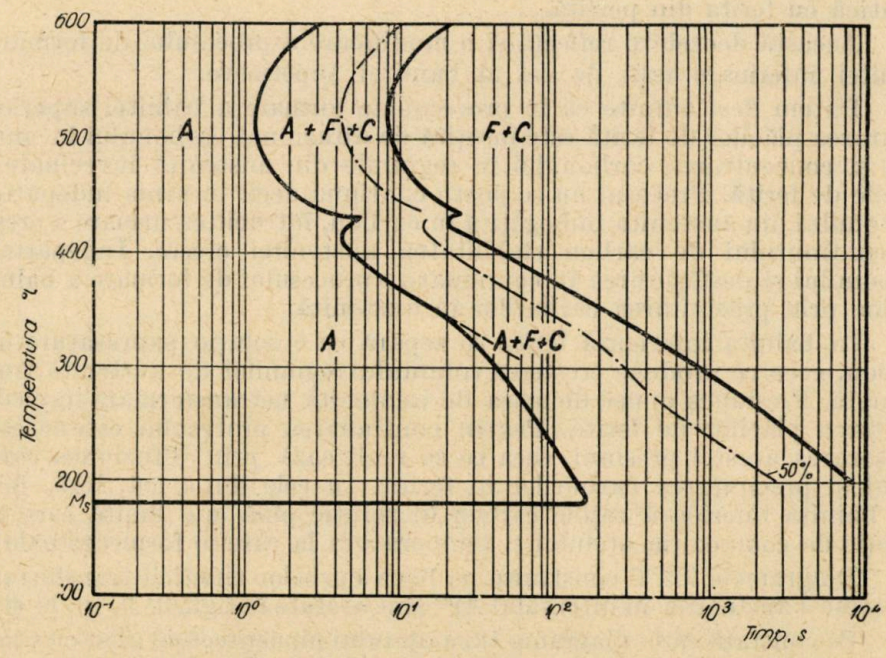


Fig. 10. — Diagrama *TTT* în domeniul 600°C—Ms pentru oţelul OSC9.

360°C — *Ms*, cu aspect de curbă „C". În toate celelalte diagrame se observă o modificare, însă mai puțin evidentă, în alura curbelor de transformare ca rezultat al creșterii vitezei de germinare a bainitei. Aceste modificări de alură a curbelor trebuie înțelese ca schimbări față de prelungirea curbelor din domeniul bainitei superioare, reprezentate pe diagramă prin linii

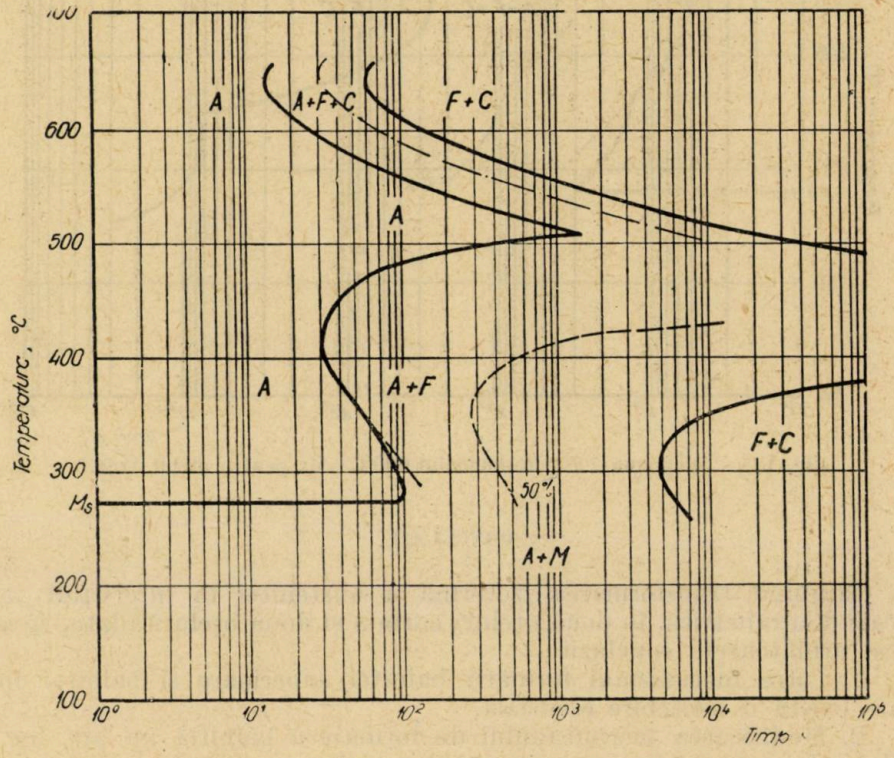


Fig. 11. — Diagrama *TTT* în domeniul 600°C—Ms pentru oțelul Arc1.

întrerupte. Începutul acestor modificări în alura curbelor se plasează în toate cazurile în intervalele de temperatură în care are loc variația solubilității carbonului în ferită, care se observă net pe curbele din figurile 5, 6, 7 și 8. Acestea corespund temperaturilor la care începe formarea bainitei inferioare.

Deosebirea între mecanismul de formare a bainitei superioare și bainitei inferioare în limitele intervalului 380—320°C, este reliefată și prin aspectul cu totul diferit al structurilor formate la temperaturile limită ale acestui interval de tranziție, în special în oțelurile cu perioadă de transformare de lungă durată. Astfel de structuri sînt arătate în figurile 13, 14, 15 și 16.

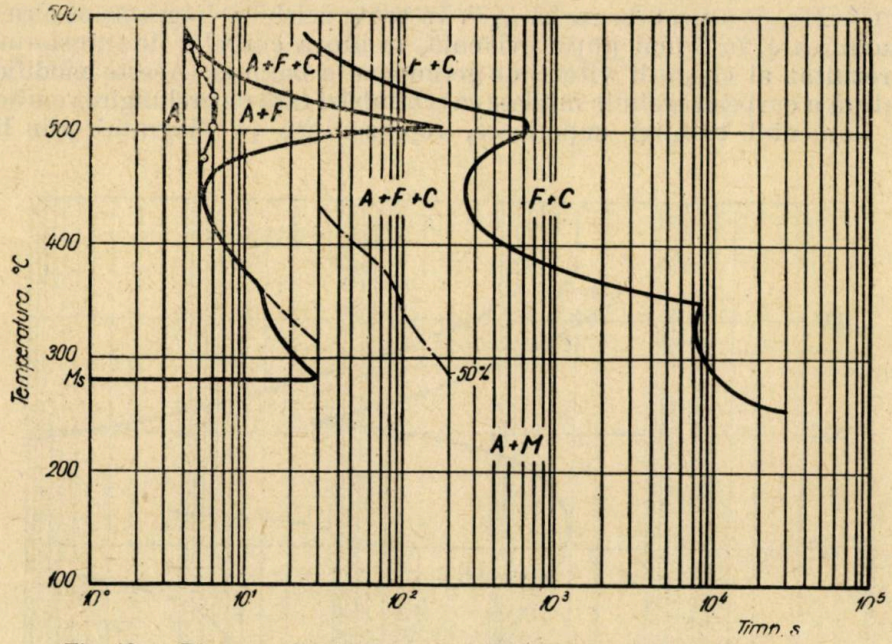


Fig. 12. — Diagrama *TTT* în domeniul 600°C—Ms pentru oţelul Arc4.

CONCLUZII

Studiind transformarea izotermă a austenitei în intervalul *Ar''*, pe cale dilatometrică, în două oţeluri carbon şi două oţeluri aliate, se stabilesc următoarele concluzii :

1. Între mecanismul formării bainitei superioare şi bainitei inferioare există o deosebire esenţială.

2. Modificarea mecanismului de formare a bainitei nu are loc în mod gradat cu scăderea temperaturii reacţiei.

3. Modificarea mecanismului de formare a bainitei se produce într-un interval de temperatură, cuprins între 380—320°C, variabil în aceste limite în funcţie de conţinutul în carbon şi de elementele de aliere.

4. Ferita din bainita inferioară dizolvă carbon în timp ce ferita din bainita superioară nu dizolvă carbon.

5. Variaţia în capacitatea feritei de a dizolva carbon are loc brusc în intervalul 380—320°C, ceea ce se manifestă printr-o creştere bruscă a dilataţiei epruvetelor în acest interval de temperatură.

6. Variaţia bruscă a solubilităţii carbonului în ferită este o consecinţă a modificărilor ce se produc în starea energetică a atomilor de fier.

7. Formarea carburilor în bainita superioară se desfăşoară pe baza difuziei carbonului în austenită, pe cînd în cazul bainitei inferioare, procesul de formare a carburilor este dependent de difuziunea carbonului în ferita suprasaturată în carbon.

Fig. 13. — Microstructura oţelului Arc1, formată prin menţinere izotermă la 380°C timp de 10 000 s.
Atac nital 2%; × 500.

Fig. 14. — Microstructura oţelului Arc1, formată prin menţinere izotermă la 340°C timp de 400 s.
Atac nital 2%; × 500.

Fig. 15. — Microstructura oţelului Arc4, formată prin menţinere izotermă la 390°C, timp de 500 s.
Atac nital 2%; × 500.

Fig. 16. — Microstructura oţelului Arc4, formată prin menţinere izotermă la 340°C, timp de 1 000 s.
Atac nital 2%; × 500.

8. Trecerea de la mecanismul formării bainitei superioare la cel al bainitei inferioare este pus în evidență de alura curbelor din diagramele *TTT*, mai mult sau mai puțin pregnant, în funcție de natura oțelului. Punctul de inflexiune al curbelor se plasează în mod obișnuit la mijlocul intervalului de tranziție (380—320°C).

9. Aspectele microstructurale ale celor două bainite sînt distincte la limitele intervalului în care se schimbă procesul de formare a bainitei.

Primită la redacție la data de 6 septembrie 1961.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ АУСТЕНИТА В БЕЙНИТ

РЕЗЮМЕ

Изучая дилатометрическим путем кинетику изотермического превращения аустенита в промежутке Ar'' в двух углеродистых и двух легированных сталях, авторы установили, что между механизмами образования высшего и низшего бейнитов имеется существенное различие. Изменение механизма образования бейнита происходит в промежутке температур, который в зависимости от содержания углерода и легирующих элементов лежит в пределах между 320 и 380 °С. Изменение механизма образования бейнита является следствием резкого изменения растворимости углерода в феррите в промежутке 320 ... 380°С. Из дилатометрических кривых кинетики образования бейнита следует, что феррит высшего бейнита не растворяет углерода, в то время как низший бейнит его растворяет.

Образование карбидов в высшем бейните развивается на основании диффузии углерода в аустенит, в то время как в низшем бейните процесс образования карбидов происходит вследствие диффузии углерода в перенасыщенный феррит.

Переход от механизма образования высшего бейнита к механизму образования низшего бейнита выявляется ясно выраженными микроструктурными видами обоих бейнитов и изменением хода кривых на диаграммах ТТТ, более или менее выраженных в зависимости от марки стали.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кривые кинетики изотермического превращения аустенита в стали OSC 8 при различных температурах в бейнитной зоне.

Рис. 2. — Кривые кинетики изотермического превращения аустенита в стали OSC 9 при различных температурах в бейнитной зоне.

Рис. 3. — Кривые кинетики изотермического превращения аустенита в пружинной стали Arc 1 при различных температурах в бейнитной зоне.

Рис. 4. — Кривые кинетики изотермического превращения аустенита в пружинной стали Arc 4 при различных температурах в бейнитной зоне.

Рис. 5. — Изменение длины образцов из стали OSC 8 при изотермическом превращении аустенита при различных температурах в бейнитной зоне.

Рис. 6. — Изменение длины образцов из стали OSC 9 при изотермическом превращении аустенита при различных температурах в бейнитной зоне.

Рис. 7. — Изменение длины образцов из пружинной стали Arc 1 при изотермическом превращении аустенита при различных температурах в бейнитной зоне.

Рис. 8. — Изменение длины образцов из пружинной стали Arc 4 при изотермическом превращении аустенита при различных температурах в бейнитной зоне.

Рис. 9. — Диаграмма TTT в области 600°C — Ms для стали OSC 8.

Рис. 10. — Диаграмма TTT в области 600°C — Ms для стали OSC 9.

Рис. 11. — Диаграмма TTT в области 600°C — Ms для пружинной стали Arc 1

Рис. 12. — Диаграмма TTT в области 600°C — Ms для пружинной стали Arc 4.

Рис. 13. — Микроструктура пружинной стали Arc 1, образовывающаяся при изотермической выдержке при 380°C в течение 10000 сек; травление ниталем 2%; × 500.

Рис. 14. — Микроструктура пружинной стали Arc 1, образовывающейся при изотермической выдержке при 340°C в течение 400 сек; травление ниталем 2%; × 500.

Рис. 15. — Микроструктура пружинной стали Arc 4, образовывающаяся при изотермической выдержке при 390°C в течение 500 сек; травление ниталем 2%; × 500.

Рис. 16. — Микроструктура пружинной стали Arc 4, образовывающаяся при изотермической выдержке при 340°C в течение 1000 сек; травление ниталем 2%; × 500.

CONTRIBUTION À LA DÉTERMINATION DE LA CINÉTIQUE DE LA TRANSFORMATION DE L'AUSTÉNITE EN BAINITE

RÉSUMÉ

Etudiant dilatométriquement la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite dans l'intervalle Ar'', en deux aciers au carbone et deux aciers alliés, les auteurs ont établi que, entre le mécanisme de la formation de la bainite supérieure et de la bainite inférieure, il existe une différence essentielle. La modification du mécanisme de formation de la bainite se produit dans un intervalle de température qui, en fonction de la teneur en carbone et des éléments alliés, est compris entre des limites allant de 320 à 380°C. La modification du mécanisme de formation de la bainite est la conséquence de la brusque variation de la solubilité du carbone dans la ferrite, dans l'intervalle 320—380°C. Il ressort des courbes dilatométriques concernant la cinétique de la formation de la bainite, que la ferrite de la bainite supérieure ne dissout pas de carbone, tandis que celle de la bainite inférieure en dissout.

La formation de carbures dans la bainite supérieure se déroule par suite de la diffusion du carbone dans l'austénite, tandis que dans la bainite

inférieure le processus de la formation des carbures est régi par la diffusion du carbone dans la ferrite sursaturée.

Le passage du mécanisme de la formation de la bainite supérieure à celui de la bainite inférieure est mis en évidence par les aspects des microstructures distinctes des deux bainites et par la modification de l'allure des courbes des diagrammes *TTT*, plus ou moins accentuée selon la nature de l'acier.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbes de la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite concernant l'acier OSC 8 à différentes températures du domaine bainitique.

Fig. 2. — Courbes de la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite concernant l'acier OSC 9 à différentes températures du domaine bainitique.

Fig. 3. — Courbes de la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite concernant l'acier Arc1 à différentes températures du domaine bainitique.

Fig. 4. — Courbes de la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite concernant l'acier Arc4 à différentes températures du domaine bainitique.

Fig. 5. — Variation de la longueur des éprouvettes d'acier OSC 8 lors de la transformation isotherme de l'austénite à différentes températures du domaine bainitique.

Fig. 6. — Variation de la longueur des éprouvettes d'acier OSC 9 lors de la transformation isotherme de l'austénite à différentes températures du domaine bainitique.

Fig. 7. — Variation de la longueur des éprouvettes d'acier Arc1 lors de la transformation isotherme de l'austénite à différentes températures du domaine bainitique.

Fig. 8. — Variation de la longueur des éprouvettes d'acier Arc 4 lors de la transformation isotherme de l'austénite à différentes températures du domaine bainitique.

Fig. 9. — Diagramme *TTT* dans le domaine 600°C-Ms, de l'acier OSC8.

Fig. 10. — Diagramme *TTT* dans le domaine 600°C-Ms, de l'acier OSC9.

Fig. 11. — Diagramme *TTT* dans le domaine 600°C-Ms, de l'acier Arc1.

Fig. 12. — Diagramme *TTT* dans le domaine 600°C-Ms, de l'acier Arc4.

Fig. 13. — Microstructure de l'acier Arc1, obtenue par trempe isotherme à 380°C pendant 10 000 secondes.

Attaque au nital 2 %; × 500.

Fig. 14. — Microstructure de l'acier Arc1 obtenue par trempe isotherme à 340°C pendant 400 secondes.

Attaque au nital 2 %; × 500.

Fig. 15. — Microstructure de l'acier Arc4 obtenue par trempe isotherme à 340°C pendant 500 secondes.

Attaque au nital 2 %; × 500.

Fig. 16. — Microstructure de l'acier Arc4 obtenue par trempe isotherme à 340°C pendant 1 000 secondes.

Attaque au nital 2 %; × 500.

BIBLIOGRAFIE

1. Н. Е. Карский, В. В. Балакин, Заводская лаборатория, 13, 840—844 (1947).
2. T. Ko, S. A. Cottrell, *The formation of bainite.* Journal of the iron and steel institute, nov., 307—313 (1952).
3. J. R. Low, *Fracture.* (Ed. B. L. Averbach et al.). MIT Press and John Wiley, 1959, 68—90.
4. A. E. Austin, C. M. Schwartz, Proc. A.S.T.M., 592—596 (1952).
5. * * * Progress Reports of the Committee on Metallography Proc. A.S.T.M., **50**, 444—454 (1950); **52**, 543—572 (1952); **53**, 505—530 (1953).
6. S. V. Radcliffe, F. O. Rollason, *The Kinetics of the formation of bainite in high purity iron-carbon alloys.* Journal of the iron and steel institute, jan., 56—65 (1959).

7. J. S. WHITE, W. S. OWEN, *Kinetic features of upper and lower bainite formation in a plain carbon and a 3% Ni-Cr steel.* Journal of the iron and steel institute, may, 79—82 (1960).
8. P. VASUDEVAN şi colab., *Kinetics of bainite formation in a plain carbon steel.* Iron and Steel, 22 May, 229—232 (1959).
9. B. ROTENSTEIN, N. DRĂGAN, *Descompunerea izotermă a austenitei în oţelul Arc 3.* Studii şi cercetări de metalurgie, **IV**, *4*, 491—510 (1959).
10. — *Descompunerea izotermă a austenitei în unele oţeluri de rulmenţi.* Studii şi cercetări de metalurgie, **V**, *3*, 321—342 (1960).
11. N. DRĂGAN, *Observaţii asupra descompunerii izoterme a austenitei în oţelurile aliate cu Cr Si şi Mn în domeniul superior al intervalului intermediar.* Studii şi cercetări de metalurgie, VI, *3* (1961).
12. TR. DUMITRESCU, C. IONESCU şi colab., *Asupra anomaliei prezentată de curbele dilatometrice ale cineticii transformării izoterme a austenitei la unele oţeluri.* Studii şi cercetări de metalurgie, **VI**, *1*, 33—49 (1961).
13. G. SIROVICH, Gazzeta chimica italiana, 53, 674—688 (1923).
14. M. BOLGIU, TR. NEGRESCU, *Contribuţii la stabilirea cineticii transformării austenitei în bainită.* Comunicare în Sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic, Bucureşti, octombrie 1958.
15. O. BOLGIU, M. BOLGIU, TR. NEGRESCU, *Observaţii asupra unor variaţii de proprietăţi fizice ale fierului în timpul încălzirii.* Studii şi cercetări de metalurgie, **V**, *1*, 471—491 (1960).
16. HUME-ROTHERY, *Atomic theory for students of metallurgy.* The Institute of metals, Londra, 281—311 (1955).

COMPUSUL SEMICONDUCTOR InSb PENTRU TRADUCTOARE MAGNETOMETRICE*)

DE

M. PROTOPOPESCU, N. PETRESCU, D. DRIMER şi A. MOROIANU

În ultimul timp, în tehnica semiconductorilor au început să capete o importanţă deosebită fazele intermetalice şi în special compuşii de tip A^{III} B^{V}. Aceşti compuşi se formează în sistemele de aliaje binare ale metalelor trivalente : Al, Ga, In, cu elementele coloanei a V-a ; P, As, Sb, la un raport stoechiometric de 1 : 1.

Semiconductibilitatea lor se explică prin transferul unui electron de la elementul pentavalent la cel trivalent, rezultînd o coordinaţie izoelectronică cu aceea a elementelor semiconductoare tipice : Si, Ge şi α-Sn [1] — [3].

Dintre toate aceste materiale, compusul InSb se remarcă prin cea mai mare mobilitate a purtătorilor de sarcină şi o deosebită sensibilitate a caracteristicilor electrice în funcţie de cîmpul magnetic aplicat. De aceea, a devenit un material de prim ordin, pentru tehnica automatizării proceselor de producţie şi telemăsurarea mărimilor electromagnetice.

Extragerea la scară industrială a indiului metalic din subprodusele metalurgiei zincului în R.P.R. [4] poate asigura o bază de materii prime pentru folosirea indiului în electronica semiconductorilor. Avînd în vedere numeroasele aplicaţii posibile ale compusului semiconductor InSb, s-a luat în studiu şi s-a rezolvat problema obţinerii acestui material pentru cerinţele industriei electrotehnice.

1. PURITATEA MATERIILOR PRIME

Metalurgia semiconductorilor necesită materii prime de mare puritate pentru a se obţine caracteristicile intrinseci ale materialelor sau a se aplica o impurificare controlată (dotare). Conform datelor din literatură

*) *Notă* : Această lucrare a fost efectuată în colaborare cu Institutul politehnic din Timişoara, catedra de electrotehnică, prof. dr. Plauţius Andronescu, prin conf. ing. D. Fränkel şi cu uzinele „Electronica"-Bucureşti.

[5] — [6] puritatea minimă a indiului şi stibiului trebuie să fie de 99,99%. Un conţinut de impurităţi mai mare de 100 p.p.m. alterează caracteristicile semiconductoare ale aliajului.

În consecinţă s-a efectuat purificarea indiului prin evaporarea impurităţilor volatile (Zn şi Cd), prin retopire şi menţinere în vid de 10^{-2}—10^{-3}mm Hg, la 600°C. Operaţia s-a efectuat în retorte din cuarţ, prevăzute la

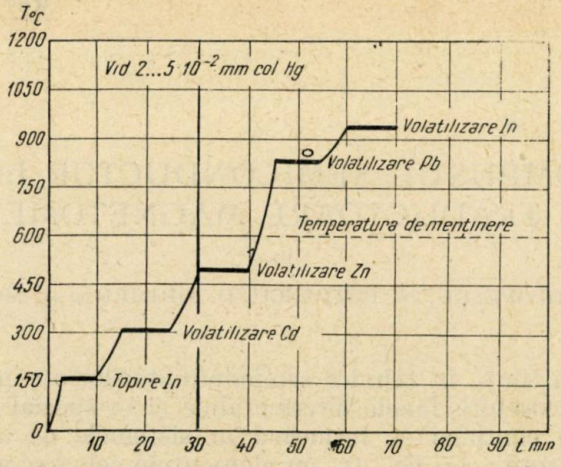


Fig. 1. — Profilul temperaturilor în timpul încălzirii indiului pentru volatilizarea impurităţilor.

capăt cu un condensator răcit. Încălzirea s-a efectuat în trepte după cum se arată în diagrama din figura 1.

Încercîndu-se o supraîncălzire la peste 1 000°C pentru volatilizarea plumbului, s-a observat că la aceste temperaturi indiul reacţionează cu cuarţul producîndu-se lipituri şi impurificare cu siliciu. În consecinţă, în încercările ulterioare s-au adoptat temperaturile de 600—650°C; plumbul şi celelalte impurităţi mai greu volatile urmînd să fie îndepărtate prin topire zonară.

Rafinarea indiului prin topire zonară s-a efectuat în nacele şi tuburi din cuarţ, într-un sistem cu vid continuu, cu o viteză de 0,8—1,2 mm/min şi un raport $\frac{l}{L}$ de $\frac{1}{5}$ ... $\frac{1}{10}$. După 10 treceri zonare se obţine în partea mediană a lingoului o puritate spectrală. Analizele au verificat observaţia [7] că plumbul se colectează la capătul iniţial, iar celelalte impurităţi sînt antrenate spre extremitatea lingoului.

Purificarea stibiului tehnic s-a realizat prin distilare repetată în vid la temperatura de 660°C, separîndu-se trei fracţiuni. Arsenul se colectează în fracţiunea cea mai volatilă, iar în reziduu rămîn plumbul, cuprul, staniul şi celelalte impurităţi greu volatile. Fracţiunea mijlocie, reprezentînd circa 60%, depusă sub formă de cristale mari de stibiu, cu feţe regulate (fig. 2) s-a mojarat şi s-a introdus în nacele şi tuburi de cuarţ închise ermetic pentru purificare prin topire zonară repetată. Coeficienţii de

segregație ai principalelor impurități în stibiu sînt : As = 0, 64 ; Sn = 0,3 ; Bi = 0,2 ; Te = 0,12 ; Pb = 0,06 [8].

Combinîndu-se metoda distilării în vid cu rafinarea zonară și eventual precedate de o purificare chimică prin clorurare [9] se poate obține un stibiu mai pur decît limita sensibilității analizei spectrale ($< 10^{-4}\%$).

În experimentări s-au folosit drept materii prime atît indiu și stibiu purificate în laborator prin metodele arătate, cît și elemente de puritate

Fig. 2. — Cristale de stibiu pur depuse prin distilarea fracționată în vid. Mărire 2 : 1.

spectrală : stibiu Cy 000, rafinat zonar (Institutul metalurgic „A. A. Baikov"-Moscova) și indiu marca „J. Matthey".

Controlul purității s-a efectuat prin analiză spectrală cu ajutorul unui spectrograf de tip Q-24, în laboratorul de spectrografie al Centrului de cercetări metalurgice de către tov. ing. Maria Petrescu [10] și în laboratorul de analize chimice de către tov. chim. C. Cleper.

Rezultatele determinărilor efectuate pentru diferite calități de indiu și stibiu sînt indicate în tabela 1.

2. ELABORAREA ALIAJELOR INDIU-STIBIU

Compusul InSb s-a preparat prin combinarea directă a elementelor componente, de puritate spectrală, luate în proporții stoechiometrice, conform diagramei de echilibru a sistemului de aliaje In—Sb reprodusă în figura 3.

Șarjele în cantitate de 50 și 100 g s-au dozat cu precizie analitică (10^{-4} g) și s-au introdus în fiole de cuarț care au fost ermetic închise, după îndepărtarea aerului cu un curent de argon purificat și vidare la 5.10^{-2} mm Hg. Topirea s-a efectuat într-un cuptor electric cu rezistențe de silită. Deoarece compusul InSb prezintă expansiune de volum la solidificare,

Tabela 1

Puritatea materiilor prime determinată prin analize chimice şi spectrografice

Nr.	Materii prime	Impurităţi % greutate							Puritate % greut.	Impurităţi atomi/atom. gram
		Pb	Cu	Fe	Zn	Cd	Sn	Alte imp.		
1	Indiu tehn. I Uzina de zinc	1,30	0,39	0,19	1,01	0,93	0,08	$SiO_2 = 0,04$	96,06	$2,7.10^{22}$
2	Indiu tehn. II Uzina de zinc	0,59	0,30	0,19	1,20	0,69	0,05	$SiO_2 = 0,01$	96,97	$2,4.10^{22}$
3	Indiu purificat chimic	0,04	0,03	urme	0,01	0,01	0,03	Ag = 0,001	99,88	$7,2.10^{20}$
4	Indiu volatilizarea impurit.	0,01	0,01	urme	urme	—	0,01	Ag = 0,001	99,97	$4,8.10^{19}$
5	Indiu rafinat zonar	0,005	—	—	—	—	0,001	—	99,996	$2,1.10^{18}$
6	Indiu import spectral pur	0,01	—	—	—	—	0,001	—	99,990	$3,7.10^{18}$
		Pb	As	Bi	Al	Mg	Mn			
1	Stibiu tehn. Uzina de plumb	0,17	0,10	0,06	0,01	0,01	0,01		99,64	$2,4.10^{21}$
2	Stibiu purificat prin distilare I	0,01	0,001	0,01	—	urme	—		99,97	$7,6.10^{19}$
3	Stibiu purificat prin distilare II	0,005	urme	urme	—	—	—		99,994	$1,9.10^{19}$
4	Stibiu rafinat zonar	impurităţi < 0,0001 % nedetectabile spectrografic							> 99,999	$<1,6.10^{18}$
5	Stibiu spectral pur import	impurităţi < 0,0001 % nedetectabile spectrografic							> 99,999	$<1,6.10^{18}$

fiolele au fost așezate în poziție orizontală sau ușor înclinate și agitate continuu. Încălzirea s-a condus în trepte cu menținere la 200, 450 și 700°C. Pentru uniformizarea compoziției topitura a fost menținută 4—6 ore la 700—750°C, urmată de o răcire lentă, o dată cu cuptorul, cu o viteză de circa 30°C/oră.

În timpul topirii au fost respectate următoarele condiții:

a. *Evitarea impurificării aliajului.* Materiile prime înainte de cîntărire au fost decapate, spălate cu acetonă, uscate cu aer cald și ferite de

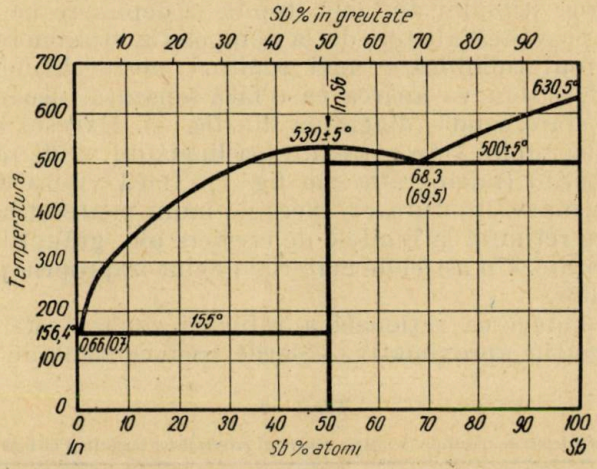


Fig. 3. — Diagrama de echilibru a aliajelor In-Sb.

depuneri de praf sau atingere cu mîna. Fiolele de cuarț au fost în prealabil degresate cu acizi, calcinate și apoi spălate cu apă deionizată și alcool pur.

b. *Evitarea oxidării șarjei.* Compusul InSb în stare lichidă este foarte sensibil la oxidare, de aceea s-a adoptat metoda vidării fiolei dintr-o atmosferă de argon, lipsit de urme de oxigen, care sînt adsorbite peste burete de titan încălzit la 700—1 000°C.

c. *Omogenizarea compoziției topiturii* prin agitare energică și continuă cu ajutorul unui dispozitiv electromagnetic.

Respectînd cu strictețe aceste condiții, aliajele au rezultat cu luciu metalic, lipsite de pelicule de oxizi, cu cristale mari și protuberanțe datorită expansiunii la solidificare. Fiola de cuarț trebuie să-și păstreze transparența, adică să nu aibă urme de stibiu sublimat pe pereții interiori.

3. TOPIREA ZONARĂ A COMPUSULUI InSb

Elaborarea compusului InSb pe bază de materii prime cu un conținut de impurități sub 0,001% conduce la un material semiconductor de tip P, cu o mobilitate insuficientă pentru cerințele practice în confecționarea traductoarelor prin efect Hall. De aceea se impune continuarea

purificării și perfecționării rețelei cristaline prin topire zonară repetată și eventual tragere de monocristale.

La topirea zonară a InSb intervin o serie de dificultăți și anume:

a) din cauza temperaturii de topire relativ joase (525°C) și a conductibilității termice mari ($\lambda = 0{,}19$ cal/cm.s.°C la 500°C) devine dificilă crearea unei zone topite stabile, avînd un front de cristalizare plan și un gradient mare de temperatură. Lipsa stabilității zonei diminuează eficacitatea purificării și cristalizării coerente;

b) topirea în vid prea înaintat duce la disocierea parțială a compusului prin volatilizarea stibiului din zona topită și depunere pe pereții reci ai fiolei, ceea ce provoacă abateri de la compoziția stoechiometrică;

c) în timpul solidificării unei topituri nestoechiometrice excesul de indiu sau de stibiu va apărea ca o fază separată, deoarece nu există solubilitate în stare solidă (diagrama din fig. 3). Excesul de indiu va fi antrenat de zona topită spre extremitatea lingoului, unde rezultă un aliaj bifazic (In + InSb) (micrografia din fig. 7). Dacă viteza de deplasare a zonei este prea mare, topitura cu exces de indiu poate atinge compoziția eutectică și este reținută la limitele de creștere ale grăunților sau în substructura în mozaic. Un astfel de material devine impropriu pentru tehnica semiconductorilor.

Pentru conducerea rațională a rafinării zonare este necesar să se cunoască, cel puțin aproximativ, valorile coeficienților de repartiție ale

Tabela 2

Coeficienții de repartiție la topirea zonară ai principalelor impurități în InSb

Coeficient de repartiție	Impuritate	$K_{efectiv}$	Sensul de colectare
$k > 1$	arsen	5,4	se colectează spre capătul lingoului
	galiu	2,4	
	zinc	2,3	
$k = 1$	telur	1	nu se purifică practic
$k < 1$	selen	0,35	sînt antrenate spre extremitatea lingoului, se purifică destul de dificil
	cadmiu	0,26	
	fosfor	0,16	
	sulf	0,1	
$k \ll 1$	staniu	$5{,}7.10^{-2}$	antrenate rapid spre extremitatea lingoului
	fier	$4{,}0.10^{-2}$	
	cupru	$6{,}6.10^{-4}$	
	thaliu	$5{,}2.10^{-4}$	
	nichel	$6{,}0-10^{-5}$	
	argint	$4{,}9.10^{-5}$	

diferitelor specii de impurități în antimoniura de indiu. Confruntînd mai multe lucrări din literatura de specialitate [5], [6], [11] s-au adoptat pentru calculele valorile indicate în tabela 2.

Pentru studierea eficacității și productivității metodei topirii zonare în vederea obținerii unui material de bună calitate s-au încercat mai multe variante și adaptări originale și anume :

I. *Topire zonară la temperatură ambiantă normală.* Temperatura zonei topite circa 550°C, temperatura restului lingoului menținută la nivelul temperaturii mediului ambiant (cca. 20°C).

II. *Topire zonară la temperatură ambiantă ridicată.* Temperatura zonei topite circa 550°C, restul lingoului menținut la 300—400°C. Ambele aceste metode s-au folosit în sistem închis, adică fiola a fost vidată și închisă ermetic.

III. *Topire zonară în sistem deschis*, în atmosferă de argon, precedată de evaporarea impurităților ușor volatile prin extracție în vid la 600°C.

Reprezentarea grafică a regimului de temperatură pe lungimea lingoului, cînd zona topită se găsește în poziție mediană, este arătată în mod schematic pentru cele trei variante ale metodei, în figura 4.

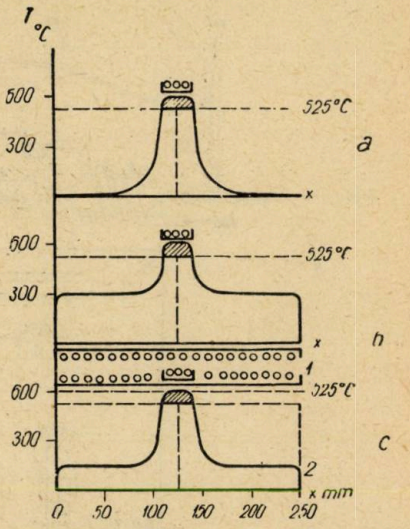


Fig. 4. — Reprezentarea grafică a regimului de temperatură în timpul topirii zonare pentru cele trei variante de lucru, cînd zona topită se găsește în poziție mediană.

Schema instalației de topire zonară, adaptată pentru a permite variantele de lucru enumerate este arătată în figura 5.

Instalația este compusă din următoarele părți principale :

1 — nacelă de cuarț care conține lingoul de compus InSb ;

2 — tub de cuarț cu pereți mai groși, cu diametru de 15 mm și lungime 25—30 cm, în care se găsește nacela *1* ;

3 — spirală de sîrmă de nicrom bobinată în interiorul unui tub de cuarț cu ⦰ 20—22 mm, care constituie dispozitivul de încălzire pe toată lungimea tubului ;

4 — încălzitor tubular pentru realizarea zonei topite. Pentru uniformizarea temperaturii este prevăzut în interior cu o bucșe de cupru care concentrează căldura pe o zonă îngustă ;

5 — căruciorul mobil care suportă cuptorul, prevăzut cu rulmenți ce alunecă de-a lungul unor șine de aliaj de aluminiu (avial) ;

6 — termoelement Pt—Pt. Rh conectat la un milivoltmetru, clasa 0,5 ; pentru măsurarea temperaturii în diferite puncte ale sistemului ;

7 — motor electric cu un sistem de reducții corespunzător pentru a asigura o gamă de viteze cuprinse între 0,5 și 5 mm/min. Este prevăzut un inversor trifazic pentru schimbarea sensului de antrenarea căruciorului prin fir și cu contragreutate ;

8 — riglă gradată de-a lungul căreia se deplasează un indicator, legat rigid de căruciorul mobil. Prin cronometrare se apreciază variația distanței în timp și deci viteza de deplasare a zonei ;

9 — conductă de razotherm care permite conectarea la instalaţia de vid;

10 — vacuumetru sistem Pirani, pentru măsurarea gradului de vid în instalaţie;

11 — tubul de admisie pentru argonul purificat;

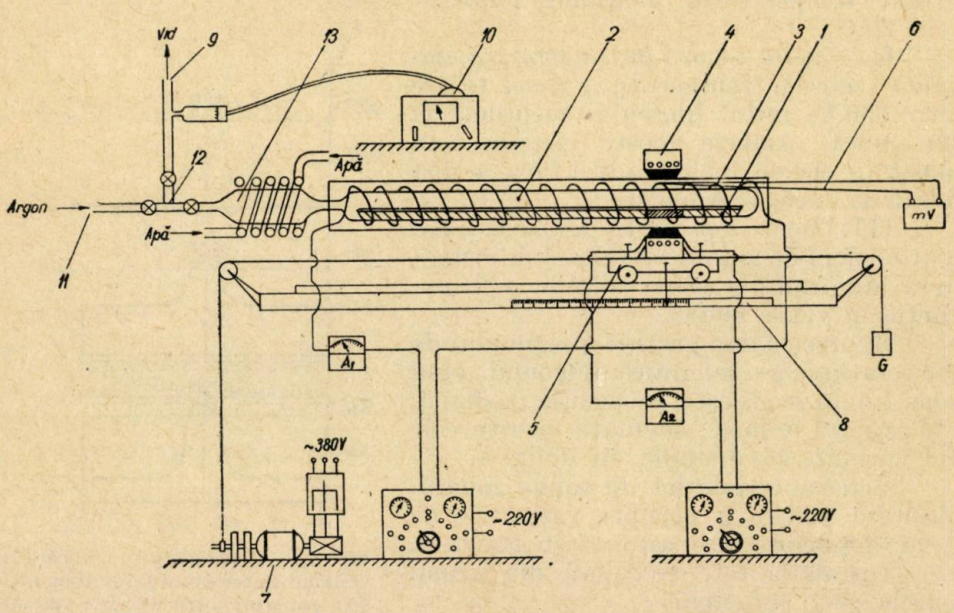


Fig. 5. — Schema instalaţiei de topire zonară, adaptată pentru a permite cele trei variante de lucru enumerate.

12 — sistem de trei robinete de vid pentru crearea posibilităţilor, în mod alternativ, de evacuarea aerului sau pentru introducerea argonului în instalaţie;

13 — condensator răcit exterior cu curent de apă, pentru reţinerea vaporilor de impurităţi uşor volatile (zinc şi cadmiu), volatilizaţi din compusul InSb în timpul lucrului după varianta III.

Cele două sisteme de încălzire sînt prevăzute fiecare cu alimentare de curent în mod separat prin intermediul unor transformatoare de reglaj continuu. Intensitatea curenţilor se măsoară cu ampermetrele A_1 şi A_2, clasă de precizie 0,5. Alimentarea cuptorului de topire zonară se face prin intermediul unui stabilizator de tensiune.

Condiţiile de lucru pentru 7 şarje distincte de InSb sînt sintetizate în tabela 3.

Profilul variaţiei conductivităţii electrice ($\sigma\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$) în funcţie de distanţa de la capătul lingoului rafinat zonar (x cm) pentru şarjele 3 şi 5 este reprezentat în diagrama din figura 6, pe baza măsurătorilor efectuate în punte Thomson. Se observă clar colectarea impurităţilor în special

spre extremitatea lingoului 5, ceea ce duce la creşterea conductibilităţii metalice. Lingoul 3 are o distribuţie mai uniformă în zonele mediane şi atinge rezistivitatea specifică a compusului semiconductor InSb.

4. STUDIUL STRUCTURII ALIAJELOR OBŢINUTE

După terminarea rafinării zonare lingourile au fost scoase cu îngrijire din tuburile de cuarţ şi din nacele şi decapate prin imersie într-o baie de acid azotic concentrat chimic pur, timp de 12—15 s, după care s-a

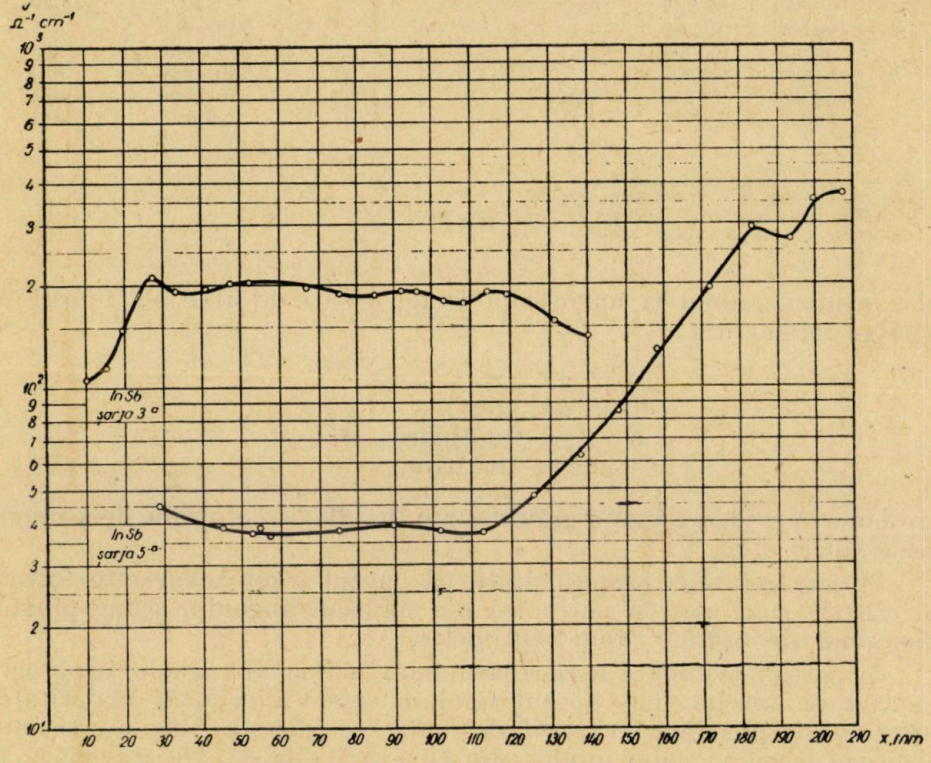


Fig. 6. — Diagrama variaţiei conductivităţii electrice (σ Ω^{-1} cm^{-1}) în funcţie de distanţa de la capătul lingoului rafinat zonar (x. cm) pentru şarjele 3,1 şi 5.

adăugat în baie o cantitate egală de acid clorhidric concentrat chimic pur lăsîndu-se încă 10—15 s. Lingourile se scot cu penseta şi se spală cu apă deionizată şi acetonă pură, uscîndu-se sub vid. Se îndepărtează extremităţile impure oprindu-se numai partea mediană pe o lungime de circa 50%. Controlul lungimii porţiunii de calitate se poate face prin analiză spectrală şi prin măsurători de rezistivitate electrică. La analiza spectrală nu trebuie să apară nici o urmă de elemente străine.

Cîteva probe, de dimensiunile eşantioanelor metalografice, luate din diferite porţiuni ale lingourilor, au fost pregătite prin polizare electro-

Tabela

Şarja	Materii prime		Condiţii de elaborare		Parametrii topi		
	In %	Sb %	Temp.° C	Durată ore	Metoda	Temp. zonă °C	Temp. ambiantă °C
10	99,990	99,999	700	6			nerafinat prin
2.1	99,990	99,999	680	4+2	I	550	cca.20
2.2	99,990	99,999	—	—	I	550–600	20
3.1	99,996	99,999	700	8	I	550–600	20
3.2	99,996	99,999	—	—	II	550–600	300
4	99,996	99,999	720	6	II	550–600	400
5	99,88	99,999	700	4+4	III	600	200

Obs. În calcule s-au folosit constantele :
– sarcina elementară $e = 1{,}602.10^{-19}$ coulombi,
– numărul lui Avogadro $N_0 = 6{,}023.10^{-23}$ atomi/atom. gram,
– greutatea moleculară a InSb = 236,52.

litică pentru studiul la microscop. Drept reactiv de atac s-a folosit un amestec format din :

10 p. ac. azotic conc.,
40 p. ac. lactic,
5 p. ac. fluorhidric,
15 p. apă distilată,

care pune în evidenţă limita grăunţilor şi figurile de coroziune de-a lungul dislocaţiilor [12].

Observarea microscopică arată că lingoul topit zonar este format din cristale mari care în porţiunea din mijlocul lingoului ajung pînă la dimensiuni de ordinul unui centimetru.

În porţiunile impure de la capătul iniţial şi final al lingoului se observă o structură diferită. La capătul final în care s-a colectat majoritatea impurităţilor precum şi excesul de indiu se găseşte bine reprezentat eutecticul bogat în indiu format din In+InSb (fig. 7). De asemenea, în această porţiune a lingoului apar şi cristale izolate ale unui al doilea compus definit a cărui formare a devenit posibilă datorită concentrării impurităţilor. Capătul iniţial al lingoului mai puţin pur decît mijlocul lingoului, dar mai puţin bogat în impurităţi decît capătul final nu arată prezenţa unei a doua faze distincte, în schimb are o structură formată din grăunţi mult mai mici (fig. 8). De asemenea, se remarcă prezenţa maclărilor pe care le putem atribui tensiunilor interne din reţeaua mai bogată în impurităţi.

În porţiunea mijlocie a lingoului se observă o tendinţă de creştere a cristalelor începînd din părţile marginale ale lingoului care se aflau în contact cu nacela (fig. 9 şi 10). De cele mai multe ori aceste cristale nu au

3

rii zonare					Caracteristici semiconductoare		
N	$V_{mm/min}$	*l* zonă mm	*L* lingou mm	*n* atomi/cm³	Ω°. cm	R_H cm³/coul.	μ cm²/V s
topire zonară			*)	$6{,}7.10^{17}$	9.10^{-2}	100	tip *P* 960
			**)	$7{,}7.10^{17}$			
10	0,83	60	300	$9{,}3.10^{16}$	5.10^{-2}	−180	N1 350
10+15	0,62	30	150	$4{,}6.10^{16}$	$3{,}14.10^{-2}$	300	N8 100
15	0,62	30	300	—	$1{,}7.10^{-2}$	—	—
15+8	0,62	15	150	$1{,}8.10^{16}$	$7{,}6.10^{-3}$	−400	N44 000
15	0,50	50	250	$2{,}10^{16}$	$1{,}53.10^{-2}$	−372	N20 300
10	0,55	40	220	$3{,}7.10^{16}$	$2{,}6.10^{-2}$	−320	N10 500

*) *n* – atomi/cm³ – calculat pe baza analizei spectrale şi densităţii materialului.

**) *n* – calculat din determinările electrice pe baza formulei : $n = \frac{\sigma\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}}{e_{coul}\ \mu\ cm^2/V.s}$

reuşit să crească mult. Se poate presupune că aceste cristale îşi au origina în unii germeni paraziţi de cristalizare.

S-a determinat microduritatea cristalelor de InSb cu un microdurimetru tip PMT—3 sub sarcini diferite după cum se indică în tabela 4

Tabela 4

Microduritatea cristalelor de InSb determinată cu microdurimetrul PMT-3

Nr.	Obiectiv	Sarcină g	Diametrul $d_{\parallel}$ μm	amprentei $d_{\perp}$ μm	d_m μm	H_v kg/mm²	Observaţii
1	23,2	100	31,3	31,9	31,6	185	fisuri
2	6,16	100	31,0	31,0	31,0	192	fisuri la colţurile amprentei
3	6,16	50	23,0	22,4	22,7	180	o singură fisură la colţul superior al amprentei
4	6,16	20	13,8	13,8	13,8	194	amprentă regulată
5	6,16	10	10,1	9,8	9,9	186	amprentă regulată
6	6,16	5	7,0	7,1	7,05	188	amprentă regulată

Microduritatea măsurată pe diferite cristale din partea de mijloc a lingourilor a avut valori cuprinse în limitele erorilor experimentale, ceea ce dovedeşte structura omogenă, monofazică a probelor analizate.

5. DETERMINAREA CARACTERISTICILOR SEMICONDUCTOARE

Caracteristicile fundamentale ale unui material semiconductor sînt definite prin : lărgimea zonei de energii interzise (ΔE) ; natura, concentraţia (n) şi mobilitatea (μ) purtătorilor de sarcini electrice [13]. Aceste caracteristici se determină printr-o serie de măsurători electrice, magnetice, optice etc., care într-un mod similar cu încercările mecanice în cazul metalelor sau aliajelor, indică datele necesare asupra proprietăţilor şi posibilităţilor de utilizări practice.

Prima indicaţie asupra semiconductibilităţii unui material este dată de valoarea negativă a coeficientului de temperatură al rezistivităţii electrice. Se ştie că rezistivitatea electrică în cazul semiconductorilor scade cu temperatura după o lege exponenţială.

Măsurarea rezistivităţii electrice s-a efectuat prin metoda celor patru sonde (fig. 11), în intervalul de temperaturi de la −196°C (azot lichid) pînă la +150°C. Pentru temperaturile peste 20°C probele au fost încălzite treptat şi menţinute într-un ultratermostat, cu o precizie de ±0,1°C, iar pentru temperaturile joase probele au fost răcite într-un criostat, constînd dintr-un vas Dewar şi o serpentină de cupru cu circuit de azot lichid.

Probele au avut dimensiunile 0,8×5×10 mm. Sondele de curent şi tensiune au fost lipite coliniar, iar distanţele măsurate ulterior sub microscop. Alimentarea cu curent stabilizat, cu o impedanţă de ieşire suficient de mare, a asigurat înlăturarea dependenţei de curent a rezistivităţii.

Prin compararea rezultatelor din măsurătorile continue şi discontinue s-a constatat că efectul termic al curentului de alimentare de 1mA este neglijabil. Tensiunile au fost înregistrate cu un galvanometru de nul, de sensibilitate 10^{-9}, cu ajutorul unor cutii de rezistenţe alimentată cu o pilă etalon de 2V.

Pentru calcularea rezistivităţii a fost aplicată formula [14] :

$$\rho = \frac{V}{I}\left[\frac{2\pi}{\frac{1}{S_1}+\frac{1}{S_3}-\frac{1}{S_1+S_2}-\frac{1}{S_3+S_2}}\right]\cdot f\left(\frac{l}{S}\right).$$

Funcţia $f\left(\frac{l}{s}\right)$ reprezintă corecţia datorită distanţelor de la marginea plăcuţelor la sonde. Pe baza datelor experimentale înscrise în tabela 5 s-au trasat curbele de variaţie ale conductibilităţii electrice ($\sigma\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$) în funcţie de inversul temperaturii absolute ($10^3/T$), care s-au reprodus în figura 12, pentru probele 3.2 şi 4.2.

Trebuie menţionat că deoarece măsurătorile s-au făcut pe probe policristaline nu se pot neglija rezistenţele electrice la contactul dintre

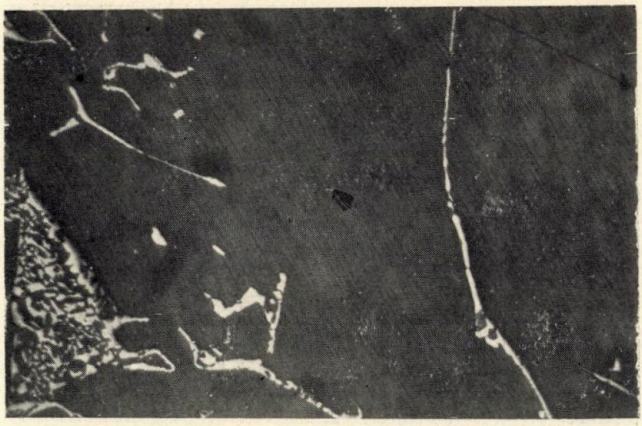


Fig. 7. — Micrografia unei probe de la extremitatea lingoului 4. Se observă cristale primare de InSb şi eutectic InSb + In. Mărire 70 : 1.

Fig. 8. — Micrografia unei probe din capătul iniţial al lingoului 22. Grăunţi poliedrici de InSb, maclaţi. Mărire 70 : 1

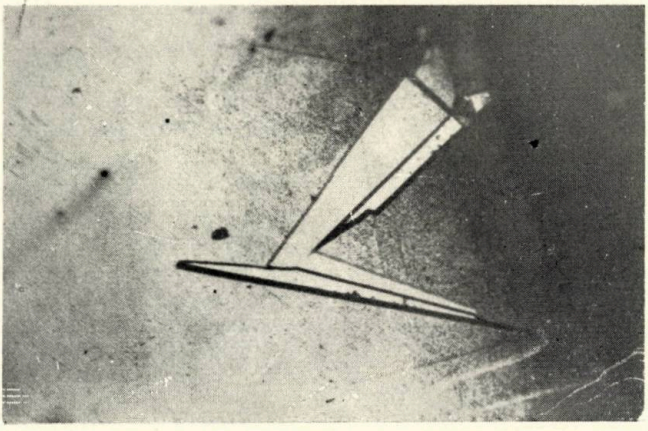


Fig. 9. — Micrografia unei probe din porțiunea mijlocie a lingoului 3.2. Mărire 70 : 1.

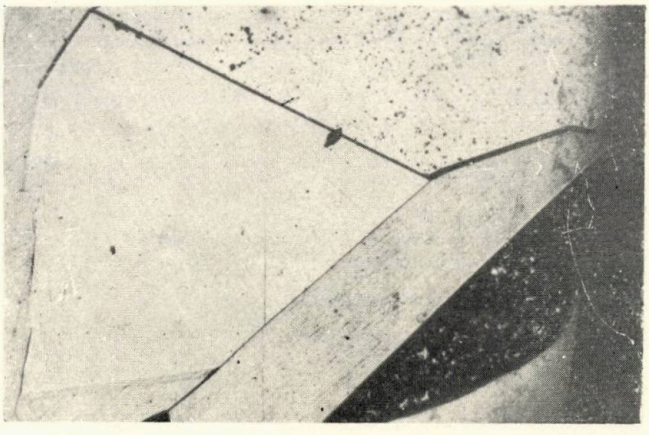


Fig. 10. — Micrografia unei probe din porțiunea mijlocie a lingoului 4. Mărire 70 : 1.

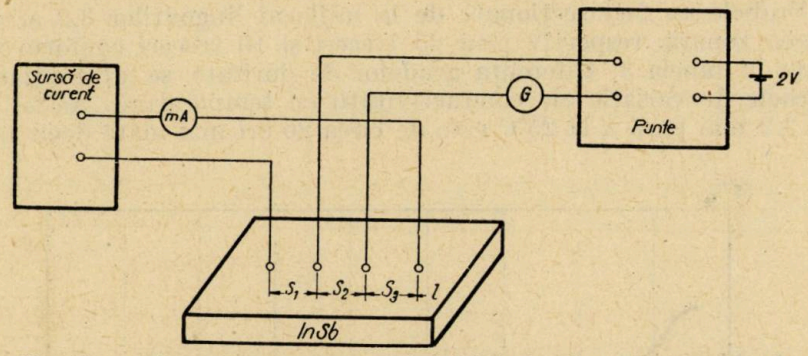


Fig. 11. — Schema de măsurare a rezistivității electrice prin metoda celor patru sonde.

Tabela 5

Rezultatele măsurării conductibilității electrice a probelor de InSb (42 și 32) în funcție de temperatură

Temp. °C	Temp. abs. °K	$\frac{1\,000}{T}$	Proba 4.2			Proba 3.2		
			ρ ohm. cm.	σ ohm^{-1} cm^{-1}	log. σ	ρ ohm. cm.	σ Ω^{-1} cm^{-1}	log. σ
−180	93	10,1	1,06	0,94	$\bar{1}$,975	2,70	0,37	$\bar{1}$,43
−160	113	8,8	1,0	1,0	0,00	2,54	0,395	$\bar{1}$,47
−140	133	7,35	0,99	1,05	0,021	2,36	0,425	$\bar{1}$,52
−120	153	6,55	0,90	1,105	0,043	2,24	0,447	$\bar{1}$,65
−100	173	5,87	0,88	1,14	0,057	0,815	1,23	0,09
− 80	193	5,2	0,795	1,26	0,10	0,134	7,6	0,88
− 60	213	4,7	0,526	1,80	0,28	0,074	13,5	1,13
− 40	233	4,3	0,288	3,47	0,54	0,0427	23,4	1,37
− 20	253	3,95	0,168	5,89	0,77	0,0279	34,7	1,54
0	273	3,68	0,112	8,92	0,95	0,0195	51,4	1,71
20	293	3,42	0,075	13,4	1,12	0,0178	56,3	1,75
25	298	3,36	0,069	14,45	1,16	0,0163	61,6	1,79
30	303	3,3	0,0632	15,85	1,20	0,0138	72,5	1,86
40	313	3,2	0,051	17,79	1,25	0,0114	89,4	1,95
50	323	3,1	0,0467	21,4	1,33	0,00955	105	2,01
60	333	3,0	0,038	26,3	1,42	0,00877	114	2,05
70	343	2,92	0,0354	28,2	1,45	0,00775	129	2,11
80	353	2,84	0,0317	31,6	1,50	0,0071	141	2,15
90	363	2,74	0,0278	36	1,55	0,0063	159	2,20
100	373	2,69	0,025	40	1,60	0,00524	191	2,28
120	393	2,55	0,0208	48	1,69	0,004	204	2,31
140	413	2,43	0,0177	56,5	1,75	0,00435	230	2,36

grăunții cristalini. Rezistivitatea reală a compusului va fi dată de diferența dintre rezistivitatea determinată prin măsurători și produsul $K.\ \rho c$, în care ρ_c reprezintă rezistențele de contact, K fiind raportul dintre suprafața de separare dintre grăunți și suprafața totală a unui grăunte. Cum ρ_c nu poate fi apreciat practic, s-au ales pentru măsurători numai probe cu grăunți foarte mari, aproape monocristaline, în care K să tindă către zero.

Probele au fost secţionate de la mijlocul lingourilor 3.2 şi 4 după rafinarea zonară, respectiv prin 23 treceri şi 15 treceri conform datelor indicate în tabela 3. Diferenţa gradelor de puritate se evidenţiază clar pe curbele de variaţie ale conductivităţii cu temperatura. Astfel pentru proba 3.2 mai pură σ la 25°C este de circa 20 ori mai mare decît în cazul

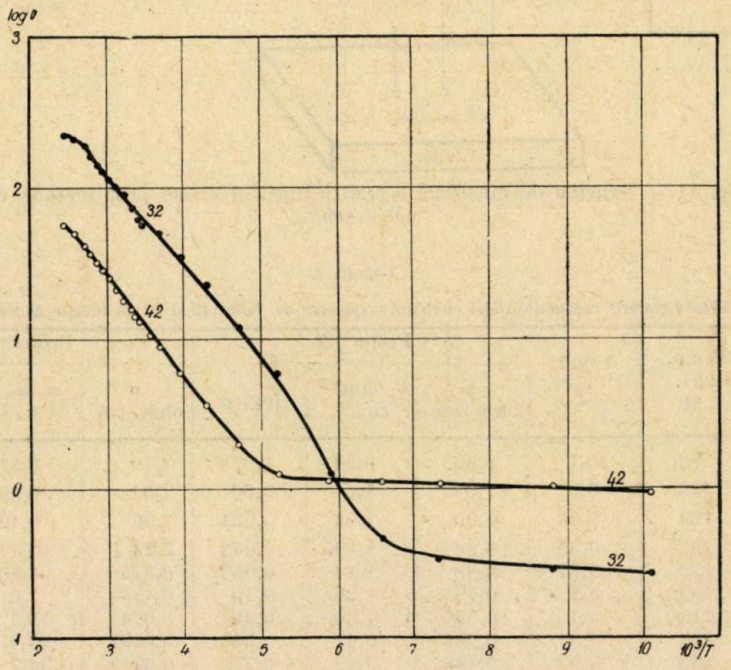


Fig. 12. — Diagrama variaţiei conductibilităţii electrice în funcţie de inversul temperaturii absolute $\log \sigma = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ pentru probele 32 şi 42.

probei 4.2, cît mai ales prin punctul de inflexiune la care apare net semiconductibilitatea intrinsecă a materialului. Astfel pentru proba 3.2 creşterea exponenţială a conductivităţii electrice după expresia :

$$\sigma_T = \sigma_0 \cdot \exp.\left(-\frac{\Delta E}{2\,kT}\right),$$

are loc de la —120°C în timp ce în proba 4.2 fenomenul se evidenţiază numai cu începere de la —60°C. Pe baza datelor experimentale din panta curbelor respective se poate calcula energia de activare ΔE, pentru tranziţiile termice ale purtătorilor de sarcini, care exprimată în eV corespunde lărgimii zonei de energii interzise dintre banda de valenţă şi banda de conducţie a structurii electronice a materialului. Astfel s-a calculat

ΔE găsindu-se valori cuprinse între :

$$\Delta E = 0{,}26 \ldots 0{,}28 \text{ eV},$$

ţinîndu-se seama şi de variaţia mobilităţii purtătorilor de sarcini cu temperatura. Aceste valori se găsesc în limitele indicate în literatură.

Constanta Hall, R_H, a fost determinată prin măsurători în cîmp magnetic continuu (la Centrul de cercetări metalurgice) şi alternativ (la Institutul politehnic-Timişoara) rezultînd o bună concordanţă pentru cîmpuri de la 500 — 5 000 Gauss. Curentul de alimentare a fost între 1 — 150 mA. Plăcuţele de InSb au fost şlefuite la forme paralelipipedice cu grosimi cuprinse între 0,5 — 2 mm. Valorile medii ale constantei Hall pentru mai multe plăcuţe secţionate din partea mediană a fiecărui lingou de InSb, rafinat zonar, au fost indicate în tabela 3. Se observă că prin creşterea gradului de puritate al materialului valoarea constantei Hall se măreşte apreciabil, ajungînd pînă la -372 cm^3/Cb (plăcuţele din lingoul 4) şi -400 cm^3/Cb (plăcuţele din lingoul 32).

Tipul de semiconductibilitate P sau N a fost apreciat pe baza semnului forţei termoelectromotoare. Şarja 10, care nu a fost supusă rafinării zonare a avut o semiconductibilitate de tip P probabil datorită impurităţilor acceptoare de zinc şi cadmiu prezente. De aceea s-a considerat deosebit de utilă îndepărtarea acestor impurităţi prin volatilizare în vid. Toate lingourile de InSb rafinate prin topire zonară au rezultat de tip N, cu excepţia capetelor impure unde s-a produs colectarea impurităţilor. În tabela 3 este indicat tipul numai pentru partea mediană a lingourilor prin litera N înscrisă în coloana mobilităţilor.

Valorile mobilităţii purtătorilor de sarcini au fost calculate pe baza formulei

$$\mu = \frac{8}{3\pi} \cdot R_H \cdot \sigma, \text{ în dimensiuni cm}^2/\text{V. s.}$$

Cea mai mare mobilitate a rezultat pentru probele din lingoul 3.2 (cel mai pur) atingînd valori de 44 600 cm^2/V. s.

În scopul elaborării unui proces tehnologic de fabricaţie a traductoarelor magnetometrice s-au studiat diversele operaţii de lucru cum ar fi : tăierea şi şlefuirea plăcuţelor, decaparea, aducerea la dimensiuni standardizate, lipirea contactelor şi încapsularea. Rezultatele complete ale acestor studii vor fi publicate ulterior, menţionîndu-se în continuare numai unele rezultate.

Pentru tăierea şi şlefuirea plăcuţelor de InSb s-a folosit tehnica uzuală, utilizată la fabricarea plăcuţelor de germaniu pentru tranzistoare.

S-a încercat de asemenea tăierea cu ultrasunete (pe maşina de tăiat cu ultrasunete din laboratoarele ICET) care a dat rezultate foarte bune atît referitor la precizia dimensiunilor cît şi ca productivitate. Pentru lipirea contactelor s-a folosit indiu pur sau un aliaj indiu $+5\%$ argint. Încapsularea s-a efectuat prin acoperirea cu diferite mase plastice pe bază de polistiren sau metacrilat.

Traductoarele magnetometrice astfel confecţionate au arătat o sensibilitate de circa 4,80 micro Volt/Gauss, fiind în curs de omologare.

Posibilitățile de utilizare ale traductoarelor magnetometrice pe baza compusului InSb sînt extrem de numeroase și variate : pentru telemăsurarea puterii mașinilor electrice și stațiilor de transformare, pentru automatizarea proceselor de producție prin măsurarea raportului a două mărimi fizice, una dintre ele fiind concretizată sub forma unui curent, pentru determinarea exactă a cîmpurilor magnetice slabe și multe altele.

Astfel de aplicații se pot întîlni în domeniul industriei electrotehnice, metalurgice, constructoare de mașini, chimice, precum și în aparatura de fizică, electronică sau geofizică.

6. CONCLUZII

Pe baza încercărilor experimentale cu privire la obținerea compusului semiconductor InSb, cu mare mobilitate electronică, adecvat pentru confecționarea traductoarelor magnetometrice, se pot sintetiza următoarele concluzii :

1. Compusul semiconductor InSb a fost obținut pe bază de materii prime indigene, de puritate tehnică, efectuîndu-se în prealabil o purificare a acestora pînă la un grad peste 99,99%. Pentru indiu s-a dovedit eficace metoda volatilizării impurităților în vid, iar pentru stibiu metoda distilării fracționate în vid, urmate de rafinare prin topire zonară.

2. Elaborarea șarjelor de aliaj s-a efectuat în fiole vidate și în argon, stabilindu-se drept regim de temperatură : încălzirea în trepte, menținere 4—6 ore la circa 700°C și răcire lentă.

3. După aliere, compusul obținut trebuie purificat prin topire zonară.

Dintre cele trei variante cu adaptări originale încercate : I — topire zonară la temperatură ambiantă normală ; II — topire zonară la temperatură ambiantă ridicată ; III — topire zonară în sistem deschis, precedată de volatilizarea impurităților, cele mai bune rezultate s-au obținut pentru variantele II și III. Părțile mediane ale lingourilor ajung la o puritate de $1{,}8...3{,}7.10^{16}$ atomi ionizați/cm^3.

4. Studiile microstructurale și microduritatea au evidențiat efectele topirii zonare asupra omogenității materialului.

5. Determinarea caracteristicilor electrice a permis calcularea lărgimii zonei de energii interzise (ΔE), a mobilității (μ) și concentrației (n) purtătorilor de sarcini. Valorile rezistivității electrice și ale constantei Hall obținute, corespund pe deplin exigențelor confecționării traductoarelor magnetometrice.

6. S-a încercat punerea la punct a tehnologiei de confecționare a traductoarelor magnetometrice pe baza compusului semiconductor InSb, astfel obținut. Unele traductoare confecționate de Institutul politehnic din Timișoara, catedra de electrotehnică, din compusul semiconductor InSb, obținut de colectivul nostru, au servit pentru construirea unor dispozitive de telemăsură, care au fost aplicate cu succes în industrie.

ПОЛУПРОВОДНИКОВОЕ СОЕДИНЕНИЕ InSb ДЛЯ МАГНИТОМЕТРИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ

РЕЗЮМЕ

Изучен и разрешен вопрос получения полупроводникового соединения InSb с большой электронной подвижностью для изготовления магнитометрических датчиков с использованием местного сырья технической чистоты. Отработаны новые методы высокой очистки составных металлов улетучиванием примесей или перегонкой под вакуумом с последующим рафинированием путем зонной плавки. Из полученных таким образом индия и сурьмы, выработано полупроводниковое соединение InSb в вакуумных или наполненных аргоном ампулах.

Применялись три варианта зонной плавки для соединения InSb с оригинальными приспособлениями, причем определялись рабочие параметры и распределение примесей. Была создана установка для зонного плавления, соответствующая высокой очистке InSb. Средняя часть слитков получилась со степенью чистоты 1,8 ... 3,7. 10^{16} ионизированных атомов на $см^3$ после 15 ... 23 зонных переходов. Изучение микроструктуры и микротвердости выявило эффект зонной плавки на однородность материала.

Определение электрической характеристики дало возможность расчета ширины запрещенной зоны, подвижности и концентрации носителей заряда. Полученные значения удельного электрического сопротивления и константы Холла, полностью соответствуют условиям изготовления магнитометрических датчиков, что разрешило различное техническое их применение.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кривая температур при нагреве индия для улетучивания примесей.

Рис. 2. — Отлагающиеся кристаллы чистого антимония при фракционированной перегонке под вакуумом; увеличение 2 : 1.

Рис. 3. — Диаграмма равновесия сплавов In — Sb.

Рис. 4. — Графическое изображение температурного режима во время зонной плавки для трех рабочих вариантов, когда плавящаяся зона находится в среднем положении.

Рис. 5. — Схема установки для зонной плавки, приспособленная для перечисленных трех рабочих вариантов.

Рис. 6. — Диаграмма изменения электропроводимости ($\delta\Omega^{-1}$ $см^{-1}$) в зависимости от расстояния конца зонно-рафинированного слитка (х. см.) для плавок 3,1 и 5.

Рис. 7. — Микрофотография образца с конца слитка 4; видны первичные кристаллы InSb и эвтектика InSb + In; увеличение 70 : 1.

Рис. 8. — Микрофотография образца с верхнего конца слитка 22; двойниковые полиэдрические кристаллы InSb; увеличение 70 : 1.

Рис. 9. — Микрофотография образца из средней части слитка 32; увеличение 70 : 1.

Рис. 10. — Микрофотография образца из средней части слитка 4; увеличение 70 : 1.

Рис. 11. — Четырехзондовый метод измерения удельного электросопротивления (схема).

Рис. 12. — Диаграмма изменения электропроводимости в зависимости от обратного значения температуры $\log \sigma = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ для образцов 32 и 42.

LE COMPOSÉ SEMI-CONDUCTEUR InSb POUR TRADUCTEURS MAGNÉTOMÉTRIQUES

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié et résolu le problème de l'obtention du composé semi-conducteur InSb doué d'une grande mobilité électronique et destiné à la production de traducteurs magnétométriques, utilisant des matières premières indigènes, de pureté technique. Ils ont mis au point de nouvelles méthodes de purification très poussée des métaux composants, par volatilisation des impuretés ou par distillation en vide, opération suivie d'un raffinage par fusion à zone. Avec l'indium et l'antimoine, de pureté spectrale, ainsi obtenus, ils ont élaboré le composé semi-conducteur InSb en ampoules vidées et dans l'argon.

Pour le composé InSb, ils ont appliqué trois variantes de fusion à zone avec des adaptations originales, et ils ont déterminé les paramètres de travail et la distribution des impuretés, après avoir construit une installation de fusion à zone convenant pour la purification très poussée du InSb. La partie médiane des lingots avait un degré de pureté de 1,8—3,7.10^{16} atomes ionisés par cm^3, après 15 à 23 passages de la zone fondue. L'étude métallographique et la microdureté ont permis de mettre en évidence les effets de la fusion à zone sur l'homogénéité du produit.

La détermination des caractéristiques électriques a servi à calculer la largeur de la zone des énergies interdites, de la mobilité et de la concentration des porteurs de charges. Les valeurs de la résistivité électrique et de la constante Hall, qu'ils ont obtenues, correspondent tout à fait aux exigences de la production des traducteurs magnétométriques, qui se sont prêtés à différentes applications techniques.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Profil des températures pendant le chauffage de l'indium en vue de la volatilisation des impuretés.

Fig. 2. — Cristaux d'antimoine pur déposés par distillation fractionnée dans le vide (agrandissement 2 : 1).

Fig. 3. — Diagramme d'équilibre des alliages In-Sb.

Fig. 4. — Représentation graphique du régime de température pendant la fusion à zone pour les trois variantes de travail, lorsque la zone fondue se trouve en position médiane.

Fig. 5. — Schéma de l'installation de fusion à zone adaptée pour permettre les trois variantes de travail mentionnées.

Fig. 6. — Diagramme de la variation de la conductibilité électrique ($\sigma\Omega^{-1}$ cm^{-1}) en fonction de la distance à partir de l'extrémité du lingot raffiné par la méthode de la zone fondue (x. cm) pour les charges 3, 1 et 5.

Fig. 7. — Micrographie d'un échantillon prélevé à l'extrémité du lingot 4. On voit les cristaux primaires de InSb et l'eutectique InSb + In (agrandissement 70 : 1).

Fig. 8. — Micrographie d'un échantillon provenant de l'extrémité initiale du lingot 2.2. Grains polyédriques de InSb, maclés (agrandissement 70 : 1).

Fig. 9. — Micrographie d'un échantillon fourni par la portion moyenne du lingot 3.2. (agrandissement 70 : 1).

Fig. 10. — Micrographie d'un échantillon pris sur la portion moyenne du lingot 4 (agrandissement 70 : 1).

Fig. 11. — Schéma de la détermination de la résistivité électrique par la méthode des quatre sondes.

Fig. 12. — Diagramme de la variation de la conductibilité électrique en fonction de l'inverse de la température absolue, $\log \sigma = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$, pour les échantillons 3.2 et 4.2.

BIBLIOGRAFIE

1. Е. Моозер, В. Пирсон, *Полупроводниковые вещества.* Изд. иностр. лит., Москва, 1960, 134—158.
2. O. G. Folberth, H. Welker, Journ. Phys. Chem. Solids, **8**, *1*, 14—20 (1959).
3. M. Protopopescu, D. Drimer, Analele Rom.-Sov. (Met.), **4** (*24*), 5—29 (1959).
4. M. Petrescu, E. Iliescu, I. Toth, I. Voiculescu, Studii şi cercetări de metalurgie, **V**, *4*, 527—546 (1960).
5. М. С. Миргаловская, Л. И. Маткова, Журнал неорганич. химии, **V**, *7*, 1551—1554 (1960).
6. K. F. Hulme, Journ. Electronics and Control, **VI**, *5*, 397—402 (1959).
7. M. Kyotani, R. Tsuzki, K. Nishikowa, Journ. Japan Inst. of Metals, **24**, *6*, 391 — —395 (1960).
8. В. И. Вигдорович, В. С. Ивлева, Л. И. Кролл, Известия Акад. Наук. СССР, серия ОТМ (Мет. и топ.), I, 44—49 (1960).
9. K. Pätz, Monatsberichte der Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, *7—10*, 564—570 (1959).
10. M. Petrescu, V. Trită, Studii şi cercetări de metalurgie, **VI**, *1*, 51—66 (1961).
11. J. Mullin, Journ. Electronics and Control, V, *4*, 358—363 (1958).
12. R. E. Maringer, Journ. Appl. Physics, **29**, *8*, 1261 (1958).
13. Г. Буш, У. Винклер, *Определение характеристических параметров полупроводников*, Изд. иностр. литерат. Москва, 1959.
14. Х. Е. Бридж, Ж. Х. Скаф, И. Н. Шив, Ф. И. Бионди, Технология полупроводниковых материалов (Transistor Technology). Оборонгиз, Москва, 1961, гл. 12, 266—269.

CERCETĂRI CU PRIVIRE LA FONTA CU GRAFIT NODULAR ALIATA CU SILICIU ŞI FONTA CENUŞIE ALIATĂ CU CUPRU, CA MATERIALE PENTRU SEGMENŢI DE PISTON

DE

TRAIAN DUMITRESCU şi M. SOLACOLU

Fonta cenuşie perlitică, întrunind valori convenabile pentru caracteristicile de rezistenţă la uzură, elasticitate, rezistenţă la încovoiere, rezistenţă la coroziune, are, faţă de celelalte materiale metalice, cea mai largă utilizare în fabricaţia segmenţilor de piston. Această asociaţie favorabilă de proprietăţi, absolut necesară pentru buna funcţionare a sistemului cămaşă de cilindru-segment-piston, este consecinţa directă a microstructurii fontei cenuşii, caracterizată prin prezenţa laolaltă a grafitului, perlitei şi eutecticului fosforos, constituenţi cu proprietăţi fizice, mecanice şi chimice foarte deosebite.

Indiferent de compoziţia chimică a fontei, de dimensiunile segmenţilor şi de procedeul tehnologic de obţinerea acestora, se admite în mod unanim că microstructura segmenţilor trebuie să fie alcătuită din perlită fină, grafit în lamele de mărime medie, uniform repartizate, şi eutectic fosforos, în reţea fină. Ferita nu se admite decît în cantităţi mici, maximum 10%. Nu se admite grafitul eutectic, orientat şi neorientat, şi nici prezenţa cementitei [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9].

În cazul segmenţilor de piston pentru motoarele de mică putere şi cu regim termic scăzut, fonta cenuşie nealiată este materialul cel mai mult folosit. În prezent, procedeul cel mai rentabil pentru fabricaţia de serie a acestor segmenţi este turnarea individuală.

Pentru segmenţii destinaţi motoarelor cu regim termic ridicat alierea fontei este absolut necesară, întrucît pe măsură ce temperatura este mai mare procesul de uzură este mai pronunţat şi microstructura precum şi caracteristicile fizico-mecanice sînt mai puţin stabile.

Din aceste motive alierea fontei pentru segmenţi se face cu elemente care stabilizează perlita sub influenţa temperaturii, finisează structura

şi au o influenţă favorabilă asupra elasticităţii şi rezistenţei la uzură. În mod curent elementele folosite pentru alierea fontei de segmenţi sînt: nichelul, cuprul, cromul, vanadiul, molibdenul şi wolframul, în combinaţii de două sau mai multe elemente, în diferite proporţii, şi cîte odată cîte un singur element.

Realizarea prescripţiilor structurale impuse de standarde, îndeosebi cu privire la forma şi distribuţia grafitului, impune ca obţinerea segmenţilor din fontă aliată cu crom, molibden, vanadiu sau wolfram să se facă exclusiv prin procedeul turnării în bucşe, fie static, fie centrifugal. Acest procedeu prezintă, însă, faţă de procedeul turnării individuale, inconvenientul că implică un consum ridicat de fontă şi un volum mare de prelucrări mecanice prin aşchiere.

Remarcăm că cercetările făcute în ultimul timp au arătat că grafitul eutectic nu are o influenţă defavorabilă asupra rezistenţei la uzură [10], [11] şi nici asupra celorlalte proprietăţi necesare segmenţilor de piston [10]. În lumina acestor rezultate apare ca posibilă extinderea turnării individuale cel puţin la anumite calităţi de segmenţi din fontă aliată, singura condiţie în aplicarea acestui procedeu fiind îndeplinirea măsurilor necesare pentru evitarea apariţiei cementitei libere în structura segmenţilor.

În ultimul timp au fost făcute cercetări în vederea utilizării fontei cu grafit nodular ca material pentru segmenţii de piston. În general, cercetările au urmărit obţinerea segmenţilor de piston din fontă cu grafit nodular cu structură perlitică [7], [12], [13].

Prezenţa magneziului în fontă măreşte foarte mult retasura şi tendinţa de separare a cementitei în cursul solidificării. În cazul alierii fontei cu grafit nodular cu crom, vanadiu, molibden sau wolfram, în vederea stabilizării perlitei sub acţiunea temperaturii, tendinţa de separare a cementitei şi volumul de retasură cresc apreciabil. Aceste caracteristici ale fontei cu grafit nodular constituie, în general, inconveniente serioase, care, în cazul obţinerii segmenţilor prin procedeul turnării individuale, nu pot fi înlăturate.

Din acest motiv segmenţii din fontă cu grafit nodular cu structură perlitică nu se fabrică decît prin procedeul turnării în bucşe, static sau centrifugal, ceea ce, este de remarcat, a limitat aplicarea acestor segmenţi numai pentru cazuri speciale.

Cercetînd influenţa siliciului asupra proprietăţilor fizice şi mecanice ale fontelor cu grafit nodular s-a întrevăzut posibilitatea utilizării fontei aliate cu 4—5% siliciu, cu structură feritică, pentru fabricarea segmenţilor de piston [14]. Primele cercetări au fost făcute cu segmenţi de avion, obţinuţi din bucşe turnate centrifugal. Experimentarea lor s-a făcut, conform normelor din aviaţie, luînd ca termen de comparaţie segmenţi din fontă cenuşie, aliată cu Ni, Cr, Mo şi W şi segmenţi din fontă cu grafit nodular, cu structură perlitică. Segmenţii din fontă cu grafit nodular aliată cu 4—5% Si au prezentat cele mai bune caracteristici fizice şi mecanice.

Fonta cu grafit nodular aliată cu 4—5% Si prezintă, faţă de fonta cu structură perlitică, avantajul de a avea o retasură mică [15] şi o ten-

dință mai redusă de separare a cementitei în cursul solidificării, chiar în piesele cu pereți subțiri. În consecință, am presupus că din fontă cu grafit nodular, aliată cu 4—5% Si, este posibil a obține segmenți prin procedeul turnării individuale.

Prezenta lucrare are ca scop de a face un nou pas pe calea definirii caracteristicilor fontei cu grafit nodular, aliată cu siliciu, ca material pentru segmenți de piston, și de a verifica practic ipoteza cu privire la posibilitatea obținerii segmenților de piston, din această fontă, prin procedeul turnării individuale.

Ca termen de comparație am luat fonta cenușie aliată cu cupru, deoarece cuprul ca element de aliere pentru fonta de segmenți are o influență deosebit de favorabilă [10].

Condițiile de lucru. Fontele au fost topite și aliate într-un cuptor electric cu arc, cu căptușeală acidă, sub zgură neutră, alcătuită din nisip cuarțos, var și bauxită. Încărcătura metalică a fost de 250 kg și a constat numai din fontă nouă, cu un conținut de 2,25% siliciu. După topirea și supraîncălzirea băii metalice, a fost făcută alierea cu ferosiliciu cu 75% Si. La descărcarea din cuptor temperatura a variat între 1460—1480°C.Tratarea fontei cu magneziu a fost făcută într-o căldare tambur prevăzută cu un buzunar detașabil, în care s-a introdus magneziu. După închiderea ermetică a căldării, fonta a fost adusă în contact cu magneziul din buzunar prin rotirea căldării. Pentru inocularea fontei s-a folosit 0,2% magneziu. Înainte de turnare, fonta a fost modificată cu 0,3—0,4% ferosiliciu măcinat. Temperatura fontei la turnare a fost 1360—1380°C.

Fonta aliată cu cupru a fost topită și aliată în condiții asemănătoare și a fost modificată în căldare cu 0,5% ferosiliciu. Temperatura de turnare a fost 1380—1400°C.

Din fonta cu grafit nodular au fost turnați segmenți de compresie cu profil oval și cu profil circular și segmenți de ungere cu profil oval. Din fonta aliată cu cupru au fost turnați segmenți cu profil oval. Segmenții au fost obținuți prin procedeul de turnare individuală. Formele au fost lucrate pe mașini de formare pneumatice, dintr-un amestec alcătuit din nisip de Văleni și bentonită. Caracteristicile fizico-mecanice ale amestecului de formare au fost: umiditatea 3,8—4,5%, permeabilitatea 60—65 cm^4/g min și rezistența la compresie 450—470 g/cm^2.

Inelele turnate pentru segmenții de compresie au avut dimensiunile: diametrul exterior 110,3 mm; grosimea radială 6,55 mm, grosimea 4 mm și unghiul de înclinare a fețelor 4°. Dimensiunile inelelor turnate pentru segmenții de ungere au fost: diametrul exterior 110,3 mm, grosimea radială 6,9 mm, grosimea 7 mm și unghiul de înclinare a fețelor 4°.

Microstructura inelelor turnate din fontă cu grafit nodular conținînd cementită, în afară de grafit, ferită și perlită, inelele au fost supuse la un tratament de recoacere la 950°C, timp de 3 ore, cu răcire în cuptor pînă la 700°C. Pentru a se evita deformarea în timpul recoacerii, inelele au fost montate pe dispozitive.

Prelucrările mecanice au fost făcute prin operații specifice segmenților cu profil oval și celor cu profil circular.

Dimensiunile finale ale segmenţilor de compresie au fost : diametrul exterior $105^{+0,03}$ mm, grosimea radială $4,4^{-0,03}$ mm şi grosimea $6^{-0,02}$ mm.

Deschiderea fantei segmenţilor prelucraţi din inele cu profil oval a fost de 15 mm, în stare liberă. Fanta segmenţilor prelucraţi din inele cu profil circular a fost deschisă la dimensiunea de 11 mm, prin tratament termic, în condiţiile : încălzire şi menţinere la 700°C timp de 60 minute

Tabela 1

Compoziţiile chimice ale fontelor studiate

Simbolul fontei	C	Si	Mn	S	P	Cu	Mg	Observaţii
1	2,79	4,06	0,62	0,012	0,39	0,09	0,052	fontă cu grafit nodular
2	2,84	4,36	0,58	0,016	0,37	0,08	0,058	,,
3	3,70	2,62	0,83	0,038	0,45	0,85	—	fontă aliată cu cupru

şi apoi răcire în ulei. Fanta segmenţilor după tratament termic a rămas neschimbată, 11 mm.

Compoziţiile chimice ale fontelor studiate sînt cuprinse în tabela 1. Conţinuturile în siliciu ale fontelor cu grafit nodular, 4,06 şi respectiv 4,36 %, au valori apropiate şi se plasează la limita inferioară a intervalului prescris, 4—5% Si [14]. Conţinutul în carbon este relativ mic, faţă de prescripţiile curente pentru segmenţii de piston, consecinţă a micşorării solubilităţii carbonului în fier în prezenţa unui conţinut relativ ridicat de siliciu. Valorile conţinutului în fosfor sînt de asemenea relativ mici, apropiate de limita inferioară prescrisă pentru fonta de segmenţi, şi inferioare conţinutului în fosfor al fontei aliate cu cupru. Compoziţia chimică a fontei aliate cu cupru corespunde prescripţiilor impuse de Uzina de tractoare „Ernst Thälmann" din Braşov.

Condiţiile de experimentarea segmenţilor. Segmenţii au fost montaţi pe două tractoare UTOS-27 de 45 CP, pe un tractor segmenţii din fontă cu grafit nodular şi pe altul segmenţii din fontă aliată cu cupru. Tractoarele au funcţionat timp de 2 000 ore, la S.M.T. Hagieşti, îndeplinind lucrările agricole specifice intervalului aprilie-decembrie. Condiţiile de lucru pentru cele două tractoare au fost practic identice şi în general au fost apreciate ca foarte grele, deoarece clima a fost uscată şi ca urmare rezistenţa pămîntului a fost mare şi conţinutul de praf din atmosferă ridicat.

Segmenţii din fontă cu grafit nodular au fost repartizaţi pe motor astfel : segmenţii de compresie de pe pistoanele 1, 2 şi 4 au fost din fonta 2, cu 4,30% Si, iar segmenţii de compresie de pe pistonul 3 au fost din fonta 1, cu 4,06% Si. Toţi aceşti segmenţi au fost prelucraţi din inele cu profil circular şi au avut fanta, în stare liberă, de 11 mm. Nu au fost montaţi segmenţi de compresie prelucraţi din inele cu profil oval deoarece tensiunea acestora, corespunzătoare unei fante cu deschiderea de 15 mm, depăşea valoarea de 10 000 g.

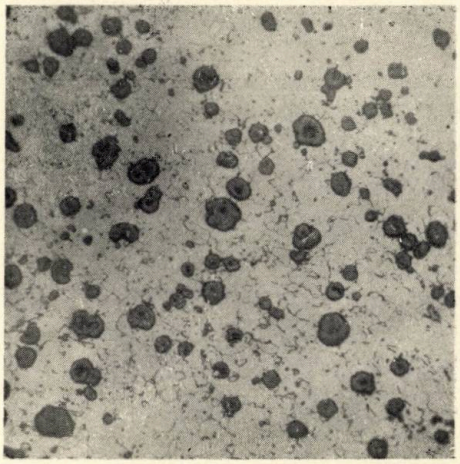


Fig. 1.— Microstructura segmenţilor de piston din fontă cu grafit nodular, cu 4,06 %Si, sau cu 4,30 % Si. Nodule de grafit, cristale de ferită, eutectic fosforos.
× 100 ; atac nital 2 %.

Fig. 2. — Microstructura segmenţilor de piston din fontă cenuşie aliată cu cupru. Lamele de grafit, uniform distribuite.
× 100 ; fără atac.

Fig. 3. — Microstructura segmenţilor de piston din fontă cenuşie aliată cu cupru. Lamele de grafit, perlită foarte fină şi insule de eutectic fosforos.
× 100 ; atac nital 2 %.

Fig. 4. — Microstructura segmenţilor de piston din fontă cenuşie aliată cu cupru. Lamele fine de grafit şi grafit punctiform în cuiburi eutectice.
× 100 ; fără atac.

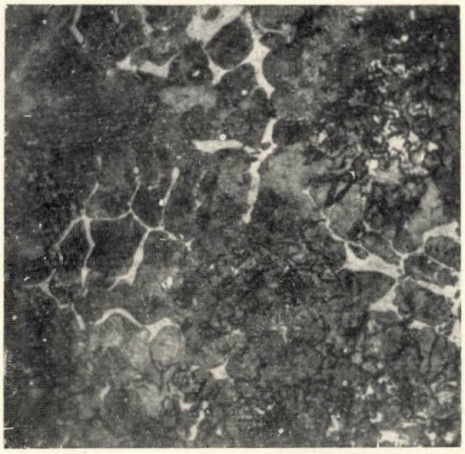


Fig. 5.— Microstructura segmenţilor de piston din fontă cenuşie aliată cu cupru. Grafit, perlită, insule de ferită, cementită şi eutectic fosforos.
×500 ; atac nital 2%.

Segmenții de ungere pentru toate pistoanele au fost din fonta 1, cu 4,06 % siliciu, și au avut fanta, în stare liberă, de 15 mm.

În cazul segmenților din fontă aliată cu cupru primul segment de compresie de pe fiecare piston a fost cromat. Segmenții din fontă cu grafit nodular nu au fost cromați și nu au suferit niciun alt tratament pentru îmbunătățirea rezistenței la uzură. Fanta acestor segmenți, în stare liberă, a fost de 15 mm.

Microstructura segmenților. Studiul microstructural a fost efectuat pe fiecare segment experimentat pe motoare.

Microstructura segmenților turnați din fontă cu grafit nodular constă din nodule de grafit, cristale de ferită și eutectic fosforos după cum se arată în figura 1.

Eutecticul fosforos se prezintă sub formă de insule foarte mici, cu o dispersie cu mult mai pronunțată și mai uniformă decît în cazul segmenților din fontă cenușie. Deosebirile între microstructura segmenților turnați din fonta 1, cu 4,06 % Si, și aceea a segmenților turnați din fontă 2, cu 4,30 % Si, sînt practic nedetectabile. Aceeași afirmație se poate face cu privire la variația microstructurii de la segment la segment.

Microstructura segmenților din fontă cenușie aliată cu cupru, pentru majoritatea segmenților, constă din lamele de grafit cu distribuție uniformă (fig. 2), din perlită foarte fină (fig. 3) și din eutectic fosforos dispersat în insule mici. În unii segmenți, microstructura conține grafit fin și cuiburi de grafit eutectic (fig. 4), cazul segmenților 1_2*) și 4_2. Alți segmenți au prezentat pe lîngă grafit eutectic și cementită în cantități mici (fig. 5), cazul segmenților 3_1 și 3_3.

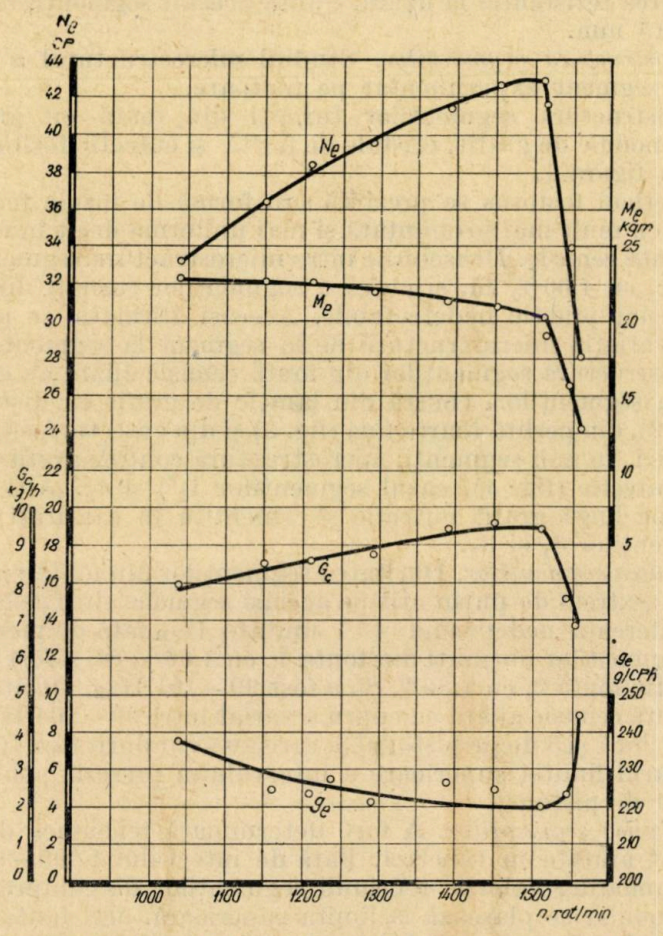
Duritatea segmenților. Duritatea segmenților din fontă cu grafit nodular a variat extrem de puțin atît pe același segment cît și de la un segment la altul, diferența nedepășind $\pm$ 1 unitate H_{RB} față de medie. Valoarea durității segmenților obținuți din fonta 1, cu 4,06 % Si, a fost 96—98 H_{RB}, iar a celor din fonta 2, cu 4,30 % Si, a fost 99—101 H_{RB}. Duritatea segmenților din fontă cenușie aliată cu cupru a variat între 99—104 H_{RB}, cu excepția segmenților 1 și 3 de pe pistonul 3, care au avut duritatea 106—109 H_{RB}, adică în jurul limitei superioare a intervalului prescris pentru duritatea segmenților de piston.

Tensiunea segmenților. A fost determinată tensiunea diametrală, iar valorile sînt arătate în tabela 4. Față de intervalul 4 600—9 200 g, prescris de standarde, valorile tensiunii segmenților de compresie din fontă cu grafit nodular se plasează la limita superioară, deși fanta segmenților, în stare liberă, a fost numai de 11 mm. Segmenții de ungere din fontă cu grafit nodular, avînd o deschidere a fantei de 15 mm, ca urmare a faptului că au fost prelucrați din inele cu profil oval, au tensiunea cuprinsă între 9 000—10 000 g. Valorile tensiunii segmenților din fontă aliată cu cupru, ca și celelalte valori inițiale ale caracteristicilor acestor segmenți, nu au putut fi determinate și ca urmare au fost asimilate cu valorile obținute anterior pentru segmenți de aceeași calitate [10].

★

*) 1_2 înseamnă segmentul 2 de pe pistonul 1.

După 2 000 ore de funcţionare, în exploatare, în condiţiile specificate anterior, motoarele au fost supuse probelor de laborator pe bancul de frînă pentru determinarea caracteristicilor funcţionale şi consumului de ulei. Apoi motoarele au fost demontate pentru stabilirea caracteristicilor segmenţilor.

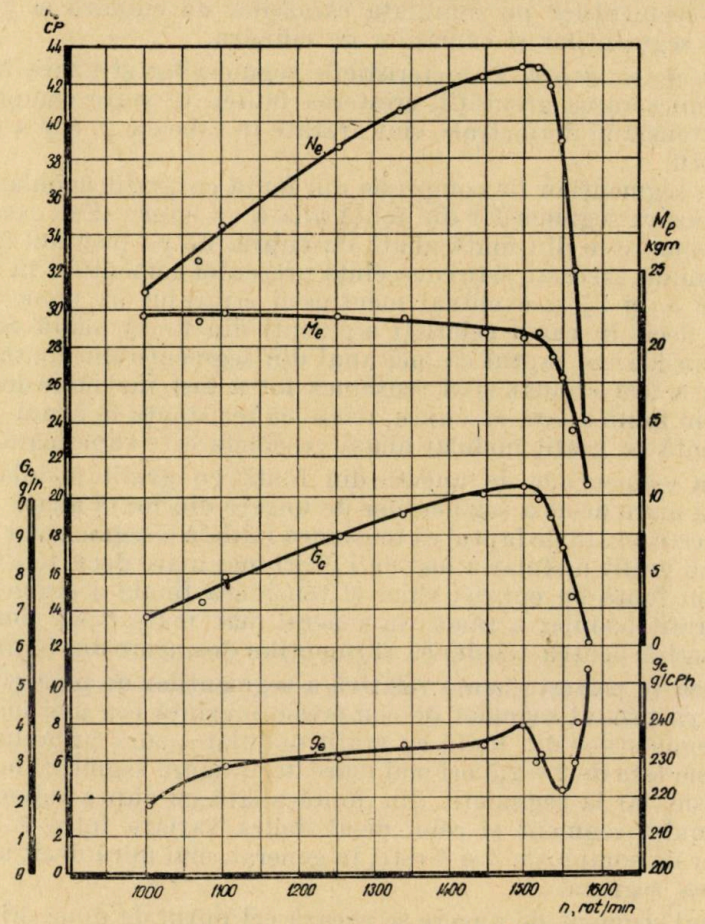


N_e - puterea, M_e - momentul; G_c - consumul orar de combustibil; g_e - consumul specific de combustibil

Fig. 6

După cum se arată în diagrama din figura 6, motorul pe care au fost montaţi segmenţii din fontă cu grafit nodular a dezvoltat, după reglarea debitului pompei de injecţie, o putere maximă de 43,0 CP, la turaţia de 1 510 rot/min. Momentul maxim a fost de 23,0 kgm, la turaţia de 1 040 rot/min. Consumul de combustibil a fost 9,5 kg/h, iar consumul specific de combustibil, raportat la puterea maximă, 220 g/CPh.

Motorul echipat cu segmenți din fontă cenușie aliată cu cupru a dezvoltat, după reglarea debitului pompei de injecție, o putere maximă de 42,95 CP, la turația de 1 515 rot/min. Momentul maxim a avut valoarea 22,0 kgm, la turația de 1 000 rot/min. Consumul de combustibil a fost



Ne - puterea, Me - momentul; Gc - consumul orar de combustibil; ge - consumul specific de combustibil

Fig. 7

de 10,1 kg/h, iar consumul specific de combustibil, raportat la puterea maximă, 230 g/CPh (fig. 7).

Consumul de ulei s-a determinat, pentru ambele motoare, în aceleași condiții, pentru puterea de 37 CP și turația de 1 350 rot/min. De asemenea, au fost menținuți identici timpul de funcționare, 8 ore, temperatura uleiului și timpul de scurgere din carter. Pentru motorul cu segmenți din fontă cu grafit nodular consumul de ulei a fost de 0,085 l/h, iar pentru motorul cu segmenți din fontă aliată cu cupru 0,275 l/h.

Valoarea foarte mică a consumului de ulei în cazul motorului echipat cu segmenţi din fontă cu grafit nodular, poate fi atribuită pe de o parte tensiunii ridicate a segmenţilor de ungere, ceea ce a determinat reducerea filmului de ulei în timpul funcţionării, şi pe de altă parte unei mai bune adaptări a segmenţilor pe suprafaţa cămăşilor de cilindru şi unei uzuri uniforme a segmenţilor şi cămăşilor de cilindru.

Rezistenţa la uzură. Caracteristicile segmenţilor şi uzura lor, exprimată prin micşorarea greutăţii, creşterea fantei, în stare comprimată, şi micşorarea tensiunii diametrale, sînt arătate în tabelele 2, 3 şi 4 şi în figurile 8, 9 şi 10.

Uzura segmenţilor de compresie din fontă cu grafit nodular este mai mică decît uzura segmenţilor din fontă aliată cu cupru. Fac excepţie segmenţii de compresie din fontă aliată cu cupru, de pe pistonul 3, care au o uzură minimă. Aceasta este consecinţa prezenţei cementitei în structura segmenţilor 3_1 şi 3_3 şi eventual menţinerii stratului de crom timp mai îndelungat decît în cazul celorlaţi segmenţi din fontă aliată cu cupru. Luînd în considerare faptul că nici unul din segmenţii din fontă cu grafit nodular nu a fost cromat şi că tensiunea lor a fost mai mare decît a segmenţilor din fontă aliată cu cupru, reiese că rezistenţa la uzură a segmenţilor din fontă cu grafit nodular aliată cu siliciu este superioară.

Uzura segmenţilor de ungere din fontă cu grafit nodular este în general mai mare decît a segmenţilor de ungere din fontă aliată cu cupru. Explicaţia este legată de faptul că tensiunea iniţială a segmenţilor de ungere din fontă cu grafit nodular a fost de 1,5 ori mai mare decît tensiunea segmenţilor din fontă cu cupru ; chiar şi tensiunea finală a segmenţilor din fontă cu grafit nodular a rămas în general mai mare decît limita superioară prescrisă pentru tensiunea segmenţilor de ungere din fontă cenuşie.

În ceea ce priveşte uzura relativă a segmenţilor de pe acelaşi piston constatăm că primul segment de compresie prezintă cea mai mare uzură. În cazul segmenţilor din fontă cu grafit nodular uzura primului segment de compresie este de 2—2,5 ori mai mare decît uzura segmentului al doilea de compresie, iar la segmenţii din fontă aliată cu cupru raportul dintre uzura primului segment şi celui de-al doilea variază între 2—3. Uzura segmenţilor de compresie 3 şi 4 este, în general, mai mică decît uzura celui de-al doilea segment.

Primul segment de ungere se uzează cel puţin de două ori mai mult decît cel de-al doilea segment de ungere, în majoritatea cazurilor suferind o uzură de 4—6 ori mai mică decît uzura primului segment de compresie.

Uzura cilindrilor. Au fost folosiţi cilindri din fontă cenuşie aliată cu cupru, cu suprafaţa interioară călită, cu încălzire prin curenţi de înaltă frecvenţă. Uzura cilindrilor a fost determinată prin măsurarea diametrului cilindrilor, în cinci poziţii, atît în direcţie paralelă cu axul motorului, cît şi perpendicular. Valorile medii ale uzurii sînt cuprinse în tabela 5. Uzura cilindrilor în care au lucrat segmenţii din fontă cu grafit nodular este mai mică decît uzura cilindrilor în care au lucrat segmenţii din fontă cenuşie. Astfel uzura maximă a primilor cilindrii este 0,12 mm, în timp ce a cilindrilor în care au lucrat segmenţii din fontă cenuşie este 0,17 mm. Această

Tabela 2

Micşorarea greutăţii segmenţilor de piston experimentaţi pe motoare de tractor, în exploatare, timp de 2 000 ore

Rolul şi poziţia segmenţilor	Segmenţi din fontă cu grafit nodular					Segmenţi din fontă cenuşie					
	Simb. segmenţilor	Greutatea iniţială g	Greutatea finală g	Micşorarea greut. segmenţilor		Rolul şi poziţia segmenţilor	Simb. segmenţilor	Greut. iniţială g	Greut. finală g	Micşorarea greut. segmenţilor	
				g	%					g	%
compresie	1_1	27,2060	15,4483	11,5577	43,21	compresie	1_1		14,9407	13,5790	47,61
,,	1_2	27,3252	21,8530	5,4722	20,02	,,	1_2	28,5197 *)	22,3930	6,1267	21,48
,,	1_3	27,3246	24,9660	2,3586	8,63	,,	1_3		24,2085	4,3112	15,11
,,	1_4	27,6052	22,4621	5,1431	18,63	,,	1_4		25,4554	3,0643	10,74
ungere	1_5	33,0175	29,8530	3,1645	9,58	ungere	1_5		34,2312	2,8947	7,79
,,	1_6	31,2340	29,7645	1,4695	4,70	,,	1_6	37,1259 *)	36,8145	0,3114	0,83
compresie	2_1	27,7854	14,2630	13,5224	48,66	compresie	2_1		11,9766	16,5431	58,00
,,	2_2	27,4598	21,8902	5,5696	20,28	,,	2_2	28,5197 *)	20,7240	7,7957	27,33
,,	2_3	27,4522	24,6122	2,8400	10,34	,,	2_3		23,7564	4,7633	16,70
,,	2_4	27,4342	24,6492	2,7850	10,15	,,	2_4		25,0464	3,4733	12,17
ungere	2_5	30,4580	27,3542	3,1038	10,19	ungere	2_5	37,1259 **)	33,3932	3,7327	10,05
,,	2_6	30,9622	29,7427	1,2195	3,93	,,	2_6		36,9018	0,2241	0,60
compresie	3_1	27,6457	15,5432	12,1025	43,77	compresie	3_1		19,6195	8,9002	31,20
,,	3_2	27,6142	21,8350	5,7792	20,92	,,	3_2	28,5197 *)	24,7828	3,7369	13,10
,,	3_3	26,9589	22,8947	4,0642	15,07	,,	3_3		26,3551	2,1646	7,58
,,	3_4	27,8622	25,0798	2,7824	9,98	,,	3_4		26,6565	1,8632	6,53
ungere	3_5	32,7308	29,3934	3,3374	10,19	ungere	3_5	37,1259**)	36,2955	0,8304	2,23
,,	3_6	31,4661	30,4730	0,9931	3,15	,,	3_6		36,8333	0,2926	0,78
compresie	4_1	27,1132	15,9362	11,1770	41,22	compresie	4_1		15,6455	12,8742	45,14
,,	4_2	27,0467	22,0128	5,0339	18,61	,,	4_2	28,5197 *)	24,7935	3,7262	13,06
,,	4_3	27,6419	24,3966	3,2453	11,74	,,	4_3		26,2247	2,2950	8,04
,,	4_4	26,4914	24,7897	1,7017	6,42	,,	4_4		25,6483	2,8714	10,06
ungere	4_5	30,2965	27,2766	3,0199	9,96	ungere	4_5	37,1259**)	34,8886	2,2373	6,02
,,	4_6	31,9621	30,3070	1,6551	5,17	,,	4_6		37,7835	—	—

*) şi **) Valori medii ale greutăţii segmenţilor de compresiune respectiv de ungere de pe pistoanele 1 şi 2 din lucrare [10].

Tabela 3

Creşterea fantei segmenţilor de piston experimentaţi pe motoare de tractor, în exploatare, timp de 2 000 ore

Rolul şi poziţia segmenţilor	Simb. segmenţilor	Fanta iniţială mm	Fanta finală mm	Creşterea fantei segmenţilor		Rolul şi poziţia segmenţilor	Simb. segmenţilor	Fanta iniţială mm	Fanta finală mm	Creşterea fantei segmenţilor	
				mm	%					mm	%
compresie	1_1	0,55	10,50	9,95	1 809,09	compresie	1_1		12,00	11,48	2207,69
,,	1_2	0,40	5,00	4,60	1 150,00	,,	1_2		4,80	4,28	823,07
,,	1_3	0,40	2,50	2,10	525,00	,,	1_3	0,52 *)	4,25	3,73	717,30
,,	1_4	0,40	2,70	2,30	575,00	,,	1_4		2,30	1,78	342,30
ungere	1_5	0,55	5,15	4,60	836,36	ungere	1_5		4,05	3,53	678,84
,,	1_6	0,50	2,50	2,00	400,00	,,	1_6		1,30	0,78	150,00
compresie	2_1	0,50	12,30	11,80	2 360,00	compresie	2_1		14,00	13,48	2592,30
,,	2_2	0,55	5,35	4,80	872,72	,,	2_2		6,80	6,28	1207,69
,,	2_3	0,52	3,10	2,58	496,15	,,	2_3	0,52 *)	4,30	3,78	726,92
,,	2_4	0,40	2,85	2,45	612,50	,,	2_4		2,80	2,28	438,46
ungere	2_5	0,55	5,35	4,80	872,72	ungere	2_5		5,05	4,53	871,15
,,	2_6	0,50	2,40	1,90	380,00	,,	2_6		1,55	1,03	198,07
compresie	3_1	0,40	11,00	10,60	2 650,00	compresie	3_1		7,30	6,78	1303,84
,,	3_2	0,60	5,65	5,05	841,66	,,	3_2		2,80	2,28	438,46
,,	3_3	0,50	4,05	3,55	710,00	,,	3_3	0,52 *)	1,95	1,43	275,00
,,	3_4	0,75	3,15	2,40	320,00	,,	3_4		1,45	0,93	178,84
ungere	3_5	0,70	5,35	4,65	664,28	ungere	3_5		1,35	0,83	159,61
,,	3_6	0,65	2,20	1,55	238,46	,,	3_6		2,30	1,78	342,30
compresie	4_1	0,65	10,15	9,50	1 461,53	compresie	4_1		11,05	10,53	2025,00
,,	4_2	0,45	4,85	4,40	977,77	,,	4_2		3,60	3,08	592,30
,,	4_3	0,45	3,35	2,90	644,44	,,	4_3	0,52 *)	2,85	2,33	448,07
,,	4_4	0,45	2,15	1,70	377,77	,,	4_4		2,40	1,88	361,53
ungere	4_5	0,55	5,05	4,50	818,18	ungere	4_5		2,40	1,88	361,53
,,	4_6	0,50	2,40	1,90	380,00	,,	4_6		1,35	0,83	159,61

*) Valori medii ale fantei segmenţilor de pe pistoanele 1 şi 2 din [10].

Tabela 4

Micşorarea tensiunii segmenţilor de piston experimentaţi pe motoare de tractor în exploatare, timp de 2 000 ore

Rolul şi poziţia segmenţilor	Simb. segmenţilor	Segmenţi din fontă cu grafit nodular				Rolul şi poziţia segmenţilor	Simb. segmenţilor	Segmenţi din fontă cenuşie			
		Tensiunea iniţială g	Tensiunea finală g	Micşorarea tensiunii segmenţilor g	%			Tensiunea iniţială g	Tensiunea finală g	Micşorarea tensiunii segmenţilor g	%
compresie	1_1	8 400	1 960	6 440	76,66	compresie	1_1		720	5 230	88,00
,,	1_2	8 000	4 650	3 350	41,87	,,	1_2	5 950 *)	2 800	3 150	53,00
,,	1_3	7 000	5 950	1 050	15,00	,,	1_3		5 250	700	11,77
,,	1_4	7 200	5 962	1 238	17,20	,,	1_4		4 270	1 680	28,25
ungere	1_5	10 000	7 100	2 900	29,00	ungere	1_5	6 500 **)	4 720	1 780	27,50
,,	1_6	9 800	8 200	1 600	16,32	,,	1_6		5 070	1 430	22,00
compresie	2_1	7 900	1 630	6 270	79,36	compresie	2_1	5 950	500	5 450	91,70
,,	2_2	7 300	3 710	3 590	49,17	,,	2_2		2 670	3 280	55,00
,,	2_3	7 200	6 210	990	13,75	,,	2_3		3 650	2 300	38,70
,,	2_4	7 200	5 260	1 940	26,94	,,	2_4	6 500 **)	4 380	1 570	26,40
ungere	2_5	8 800	6 050	2 750	31,25	ungere	2_5		4 530	1 970	30,30
,,	2_6	9 100	8 272	828	9,10	,,	2_6		5 570	930	14,30
compresie	3_1	7 400	1 700	5 700	77,02	compresie	3_1		1 720	4 230	71,00
,,	3_2	7 200	5 000	2 200	30,55	,,	3_2	5 950 *)	4 030	1 920	32,30
,,	3_3	7 400	5 520	1 880	25,40	,,	3_3		4 680	1 270	21,40
,,	3_4	9 000	7 470	1 530	17,00	,,	3_4		4 880	1 070	17,95
ungere	3_5	9 200	6 430	2 770	30,10	ungere	3_5	6 500 **)	5 760	740	11,40
,,	3_6	9 100	8 660	440	4,83	,,	3_6		6 450	50	0,77
compresie	4_1	6 200	1 870	4 330	69,11	compresie	4_1		1 150	4 800	80,63
,,	4_2	6 700	4 940	1 760	26,26	,,	4_2		4 030	1 920	32,30
,,	4_3	7 400	6 000	1 400	18,91	,,	4_3	5 950 *)	4 740	1 210	20,30
,,	4_4	5 400	5 230	170	3,14	,,	4_4		4 800	1 150	19,30
ungere	4_5	9 300	6 100	3 200	34,40	ungere	4_5	6 500 **)	3 920	2 580	39,70
,,	4_6	9 000	8 430	570	6,33	,,	4_6		6 300	200	3,07

*) Valori medii ale tensiunii segmenţilor de pe pistonul 1 din lucrarea [10].

**) Valori medii ale tensiunii segmenţilor de ungere de pe pistoanele 1 şi 2 din lucrarea [10].

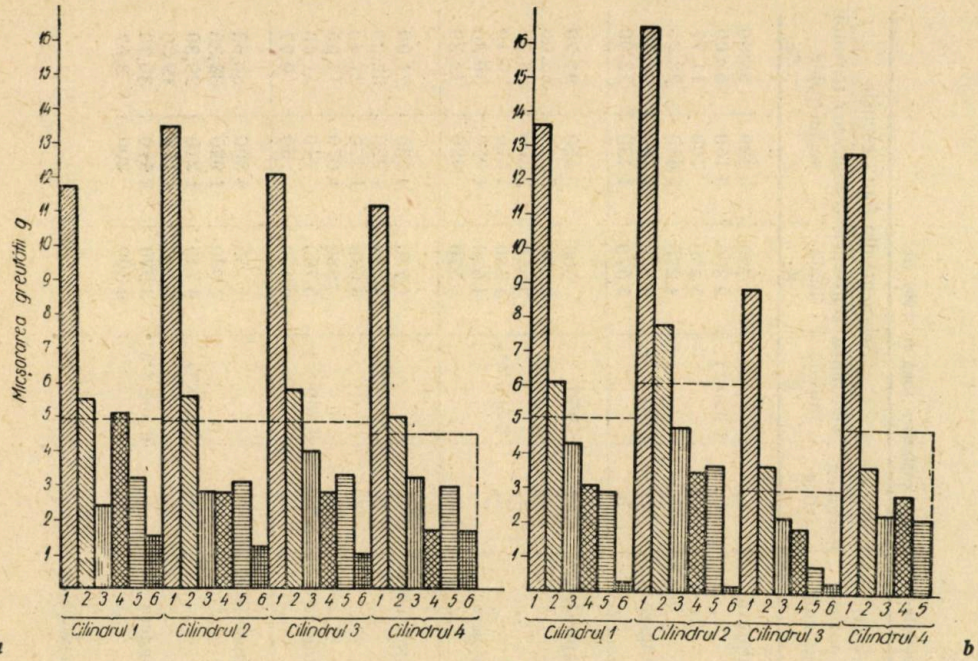


Fig. 8

Segmenţii din fontă cu grafit nodular aliată cu siliciu. Segmenţi din fontă cenuşie aliată cu cupru.

Tabela 5

Uzura cilindrilor experimentaţi pe motoare de tractor, în exploatare, timp de 2 000 ore

Cilindrii cu segmenţi din fontă cu grafit nodular					Cilindrii cu segmenţi din fontă cenuşie				
nr. cilindrului	Diametrul măsurat	Diametrul iniţial mm	Diametrul final mm	Uzura mm	Nr. cilindrului	Diametrul măsurat mm	Diametrul iniţial mm *)	Diametrul final mm	Uzura mm
1	*A*	105,0400	105,1400	+0,1000	1	*A*	105,0400	105,1750	+0,1350
	B	105,0500	105,0550	+0,0050		*B*	105,0500	105,0400	−0,0100
	C	105,0450	105,0325	−0,0125		*C*	105,0450	105,0700	+0,0250
2	*A*	105,0550	105,1750	+0,1200	2	*A*	105,0550	105,2100	+0,1550
	B	105,0400	105,0500	+0,0100		*B*	105,0400	105,0850	+0,0450
	C	105,0400	105,0300	−0,0100		*C*	105,0400	105,0450	+0,0050
3	*A*	105,0300	105,1350	+0,1050	3	*A*	105,0300	105,200	+0,1700
	B	105,0300	105,0425	+0,0125		*B*	105,0300	105,0650	+0,0350
	C	105,0300	105,0200	−0,0100		*C*	105,0300	105,0400	+0,0100
4	*A*	105,0500	105,1550	+0,1050	4	*A*	105,0500	105,1750	+0,1250
	B	105,0500	105,0350	−0,0150		*B*	105,0500	105,0550	+0,0050
	C	105,0500	105,0400	−0,0100		*C*	105,0500	105,0450	−0,0050

*) Valori identice cu cele ale cilindrilor cu segmenţi din fontă cu grafit nodular.

diferență între valorile uzurii cilindrilor celor două motoare se datorește faptului că segmenții din fontă cu grafit nodular nu au fost cromați și

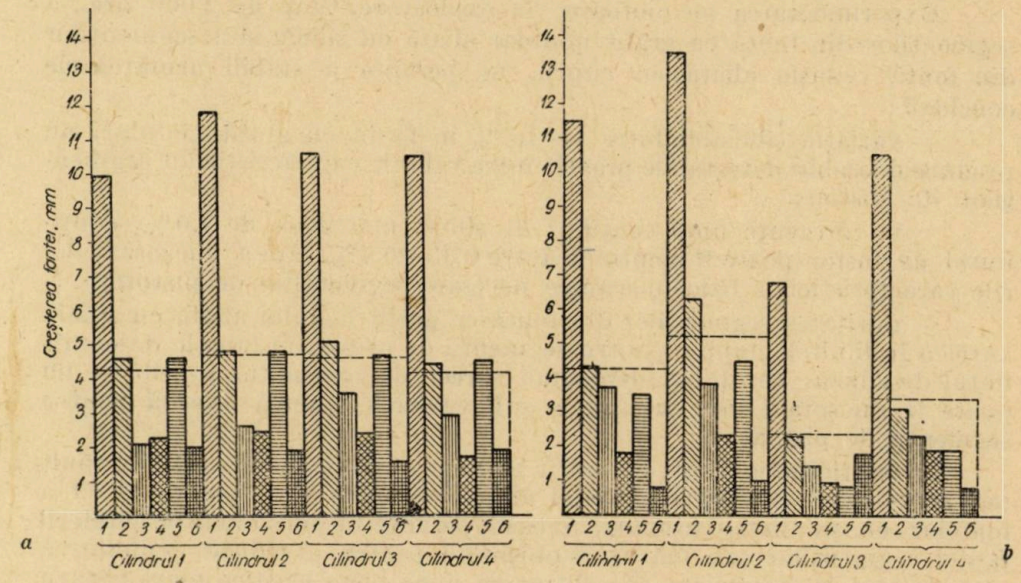


Fig. 9

Segmenți din fontă cu grafit nodulor aliată cu siliciu. Segmenți din fontă cenușie aliată cu cupru.

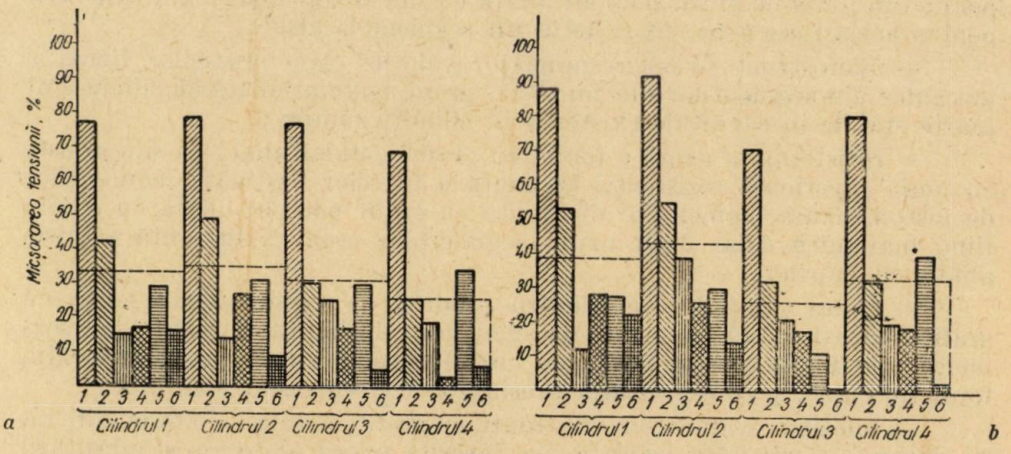


Fig. 10

Segmenți din fontă cu grafit nodular aliată cu siliciu. Segmenți din fontă cenușie aliată cu cupru.

că structura lor fiind feritică nu conține, în afară de eutecticul fosforos care este comun celor două feluri de fonte, niciun constituent cu o duritate mai mare decît duritatea lor medie.

CONCLUZII

Experimentarea pe motoare, în exploatare, timp de 2 000 ore, a segmenţilor din fontă cu grafit nodular aliată cu siliciu şi a segmenţilor din fontă cenuşie aliată cu cupru, ne permite a stabili următoarele concluzii :

— variaţia siliciului între 4—4,3% în fonta cu grafit nodular, nu produce deosebiri detectabile practic între valorile caracteristicilor segmenţilor de piston ;

— în prezenţa unui conţinut de siliciu mai mare de 4,0%, conţinutul de fosfor poate fi menţinut între 0,35—0,4%, fără a micşora valorile caracteristicilor fizico-mecanice necesare segmenţilor de piston ;

— duritatea segmenţilor din fontă cu grafit nodular aliată cu siliciu variază în limitele impuse pentru segmenţii de piston, în funcţie de conţinutul de siliciu. Duritatea depinzînd direct de conţinutul în siliciu nu poate fi micşorată prin recoacere sub valoarea minimă impusă pentru segmenţii de piston ;

— elasticitatea fontei cu grafit nodular aliată cu siliciu este cu mult mai mare decît elasticitatea fontei aliate cu cupru şi în general decît a fontelor cenuşii aliate şi nealiate. Aceasta permite fie micşorarea deschiderii fantei segmenţilor sub mărimea obişnuită pentru a reduce solicitarea materialului la încovoiere, fie obţinerea unor forţe elastice mari pentru asigurarea unei cît mai bune etanşeizări a sistemului piston-cilindru ;

— valorile caracteristicilor fizice şi mecanice ale segmenţilor de piston din fontă cu grafit nodular aliată cu siliciu sînt foarte uniforme atît pentru acelaşi segment, cît şi de la un segment la altul ;

— microstructura şi corespunzător valorile caracteristicilor fizice şi mecanice ale segmenţilor din fontă cu grafit nodular aliată cu siliciu sînt foarte stabile în condiţiile existente în cilindrii motori ;

— rezistenţa la uzură a fontei cu grafit nodular aliată cu siliciu este cu mult superioară rezistenţei la uzură a fontelor destinate segmenţilor de piston, uzura segmenţilor din fontă cu grafit nodular aliată cu siliciu fiind mai mică chiar decît uzura segmenţilor cromaţi din fontă cenuşie aliată cu cupru ;

— uzura cămăşilor de cilindru produsă de segmenţii din fontă cu grafit nodular aliată cu siliciu este mai mică decît uzura produsă de segmenţii din fontă cenuşie aliată cu cupru, deşi tensiunea segmenţilor din fontă cu cupru şi corespunzător presiunea de frecare sînt mai mici ;

— folosirea segmenţilor din fontă cu grafit nodular aliată cu siliciu, fie datorită elasticităţii ridicate, fie datorită uzurii uniforme şi adaptării intime pe suprafaţa cilindrilor, permite reducerea apreciabilă a consumului de ulei în timpul funcţionării motoarelor ;

— fonta cu grafit nodular aliată cu siliciu, datorită faptului că prezintă un volum mic de retasură şi o tendinţă redusă de separare a cementitei în cursul solidificării, permite obţinerea segmenţilor prin procedeul

turnării individuale, ceea ce constituie un aspect tehnologic deosebit de important pentru fabricația de serie a segmenților de piston.

Autorii aduc și pe această cale vii mulțumiri Uzinei „Ernst Thälmann" din Brașov, și Institutului de cercetări pentru mecanizarea agriculturii pentru concursul acordat în efectuarea cercetărilor.

Primită la redacție la data de 6 septembrie 1961.

ИССЛЕДОВАНИЯ СФЕРОИДАЛЬНОГО, ЛЕГИРОВАННОГО КРЕМНИЕМ ЧУГУНА И СЕРОГО, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ ЧУГУНА, КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОРШНЕВЫХ КОЛЕЦ

РЕЗЮМЕ

Изучается сфероидальный, легированный кремнием чугун ввиду его применения в качестве материала для поршневых колец, а также с точки зрения возможности изготовления последних путем раздельного литья, причем для сравнения служит серый, легированный медью чугун.

Испытывались раздельно отлитые кольца диаметром в 105 мм как круглой, так и овальной формы. Испытания проводились на тракторах, находившихся в эксплуатации в течение 2000 часов. Установлено, что кольца из сфероидального, легированного кремнием чугуна имеют лучшую характеристику сравнительно с кольцами из серого, легированного медью чугуна в смысле эластичности, теплостойкости и износостойкости. Износ колец из сфероидального, легированного кремнием чугуна был меньше износа колец из серого, легированного медью чугуна, хотя работали под более высоким давлением несмотря на то, что ни одно из них не было хромировано.

Благодаря высоким значениям физической и механической характеристик, которыми обладает сфероидальный, легированный кремнием чугун, изготовленные из него поршневые, установленные на двигателях, кольца, работали очень хорошо, что выразилось в расходе масла, а именно: двигатель с такими кольцами после 2000 часов работы имел расход масла 0,085 л/час, сравнительно с расходом 0,275 л/час двигателя, на котором испытывались кольца из серого, легированного медью чугуна.

Сфероидальный, легированный 4—5% Si чугун, образовывающий при литье усадочную раковину небольшого объема и имеющий маловыраженную склонность к выделению цементита во время затвердевания, годен для изготовления поршневых колец способом литья.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микроструктура поршневых колец из сфероидального, легированного 4,06 % Si или 4,30 % Si чугуна; включения графита, кристаллы феррита, фосфидная эвтектика; × 100; травление ниталем 2 %.

Рис. 2. — Микроструктура поршневых колец из серого, легированного медью чугуна; равномерно распределенные пластинки графита; × 100; без травления.

Рис. 3. — Микроструктура поршневых колец из серого легированного медью чугуна; пластинки графита, очень тонкий перлит и скопления фосфидной эвтектики; × 100; травление ниталем 2 %.

Рис. 4. — Микроструктура поршневых колец из серого, легированного медью чугуна; тонкие пластинки графита и точечный графит в скоплениях эвтектики; × 100; без травления.

Рис. 5. — Микроструктура поршневых колец из серого, легированного медью чугуна; графит, перлит, скопления феррита, цементити фосфорная эвтектика, × 500; травление ниталем 2 %.

RECHERCHES SUR LA FONTE À GRAPHITE NODULAIRE CONTENANT DU SILICIUM ET SUR LA FONTE GRISE CONTENANT DU CUIVRE, COMME MATÉRIAUX POUR SEGMENTS DE PISTON

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la fonte à graphite nodulaire alliée au silicium, au point de vue de son utilisation pour la confection des segments de piston et au point de vue de la possibilité d'obtenir avec cette fonte des segments par le procédé du moulage individuel, en prenant comme terme de comparaison la fonte grise alliée au cuivre.

Ils ont fait des essais avec des segments d'un diamètre de 105 mm, moulés en grappe, aussi bien en anneaux à profil ovale qu'à profil circulaire. L'essai de ces segments a été fait sur des moteurs de tracteur, en exploitation, pendant 2 000 heures. Ils ont établi que les segments en fonte à graphite nodulaire contenant du silicium présentent, par rapport aux segments en fonte grise alliée au cuivre, des caractéristiques supérieures quant à l'élasticité, la stabilité thermique et la résistance à l'usure. L'usure des segments en fonte à graphite nodulaire alliée au silicium a été plus faible que celle des segments en fonte grise contenant du cuivre, bien qu'ayant travaillé avec une pression de frottement plus élevée, et en dépit du fait qu'aucun de ces segments n'était chromé.

Par suite des valeurs élevées des caractéristiques physiques et mécaniques de la fonte à graphite nodulaire alliée au silicium, les segments faits avec cette fonte se sont très bien comportés sur le moteur, car, après un fonctionnement de 2 000 heures, la consommation d'huile était de 0,085 l/heure, au lieu de 0,275 l/heure pour le moteur muni de segments en fonte au cuivre.

La fonte à graphite nodulaire alliée à 4—5% de silicium ayant un faible volume de retassure et une tendance réduite de séparation de la cémentite pendant la solidification, est susceptible d'être utilisée pour la confection des segments par le procédé du moulage individuel.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Microstructure des segments de piston en fonte à graphite nodulaire contenant 4,06% de Si ou 4,30% de Si.
Nodules de graphite, cristaux de ferrite, eutectique phosphoreux.
× 100; attaque au nital 2%

Fig. 2. — Microstructure des segments de piston en fonte grise alliée au cuivre. Lamelles de graphite distribuées uniformément.
× 100; sans attaque.

Fig. 3. — Microstructure des segments de piston en fonte grise alliée au cuivre.
Lamelles de graphite, perlite très fine et eutectique phosphoreux.
× 100; attaque au nital 2%.

Fig. 4. — Microstructure des segments de piston en fonte grise alliée au cuivre.
Fines lamelles de graphite et graphite eutectique punctiforme.
× 100; sans attaque.

Fig. 5. — Microstructure des segments de piston en fonte grise alliée au cuivre.
Graphite, perlite, plages de ferrite, cémentite et eutectique phosphoreux.
× 500; attaque au nital 2%.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * *Segmenți de piston și de sertar pentru locomotive. Semifabricate.* Standard Unional de Stat (U.R.S.S.), GOST 2250-54.
2. * * * *Tobe pentru segmenți și segmenți turnați individual, în stare brută.* Standard de Stat (R.P.R.), STAS 4609-54.
3. * * * *Segmenți din fontă cenușie pentru pistoane și sertare.* Standard de Stat (R.P.R.) STAS 4610-54.
4. * * * *Tobe brute pentru segmenții pistoanelor și sertarelor de locomotive cu abur.* Standard de Stat (R.P.R.), STAS 3426-54.
5. * * * *Standarde cehoslovace.* CSN 027001-027002.
6. I. G. GHIRȘOVICI, *Turnarea fontei.* Ed. tehnică, București, 1952, 242—246.
7. E. A. SUHODOLSKAIA, *Materiale pentru segmenți.* I.D.T., București, 1954, 24—25.
8. — *Segmenți pentru pistoane.* Ed. tehnică, București, 1959, 161.
9. E. PIWOWARSKY, *Hochwertiges Gusseisen.* Springer Verlag, Berlin, 1942, 939—949.
10. TR. DUMITRESCU și colaboratori, *Studiul influenței formei și distribuției grafitului asupra calității segmenților de piston din fonte aliate.* Studii și cercetări de metalurgie, **V**, *4*, 493—515 (1960). Revue Roumaine de Métallurgie, Acad. R.P.R., **VI**, *1*, 47—67 (1961).
11. VON W. RAUTERKUS, *Beitrag Frage des Zusammenhanges von Werkstoffeigenschaften und Betriebsverhalten bei Zylinderlaufbüchsen und Kolbenringe Giesserei. 8*, 20 april, 210—222 (1961).
12. M. CURZYTEK, *Własnósci pierścieni tłokowych z żeliwa modyfihowanego i sferoidalnego.* Tehnica Motori zacyjna, **7**, *12* 408—415 (1957).
13. J. MUSIL, *Segmenți din fontă cu grafit nodular.* Strojirenstvi, *12*, 914—916 (1957) (I.D.T., B. 46599).
14. TR. DUMITRESCU, P. POPESCU, *Segmenți de piston din fontă cu grafit nodular cu structură feritică.* Comunicările Acad. R.P.R., **VI**, *12*, 1357—1360 (1956); Revue de Métallurgie, Acad. R.P.R., **II**, 83—90 (1957); Foundry Trade Journal, oct. 15, 319—323 (1959).
15. K. I. VASCENKO, L. SOFRONI, *Fonta cu grafit nodular.* Ed. tehnică, București, 1957, 268.

INFLUENȚA COMPOZIȚIEI ȘI A CONDIȚIILOR DE ELABORARE ASUPRA CARACTERISTICILOR PIESELOR DE CONTACT SINTERIZATE DIN PULBERI METALICE

DE

A. DOMȘA, S. KOVÁCS, H. COLAN, T. BERECZKI și G. MÜLLER

Pentru contactele de rupere — care servesc la deschiderea și închiderea periodică a circuitelor electrice — sînt necesare materiale cu proprietăți speciale care să evite deteriorarea prin coroziune și eroziune. Contactele care întrunesc aceste proprietăți (eroziune minimă, transport redus de metal, tendință redusă la sudare, duritate mare, pe de o parte, conductibilitate termică și electrică ridicată, oxidare redusă — pe de altă parte), sînt cele din wolfram și cele din pseudoaliajele wolframului cu argintul, sau cu cuprul. Realizarea acestor materiale foarte importante pentru industria electrotehnică și constructoare de mașini — în special în automatizare — este posibilă numai prin procedeele metalurgiei pulberilor, prin sinterizare.

Într-o lucrare precedentă [1], am stabilit condițiile de obținere a pulberilor metalice, procesul tehnologic de fabricare a contactelor și am realizat o instalație specială pentru încercarea la electroeroziune a contactelor în condiții de exploatare.

Cercetările au fost continuate, studiindu-se influența factorilor tehnologici asupra proprietăților unor noi serii de piese de contact, în scopul îmbunătățirii procesului tehnologic și stabilirii domeniilor de utilizare ale materialelor cercetate. În același timp, s-a pus la punct tehnica montării pieselor de contact, în vederea încercării la electroeroziune, și tehnica realizării subansamblelor de întrerupătoare.

Datele comunicate în literatură asupra proprietăților și comportării acestor materiale sînt relativ puține și se referă doar la cîteva proprietăți de bază. Astfel de exemplu, în lucrarea lui K r u p k o w s k i [2] se specifică că nu s-a putut determina influența compoziției acestor tipuri de contacte asupra electroeroziunii.

PROCESUL TEHNOLOGIC DE ELABORARE AL PIESELOR DE CONTACT

Încercările s-au efectuat cu pseudoaliaje W — Cu și W — Ag [1]. Pulberea de wolfram, obținută prin reducerea trioxidului de wolfram cu hidrogen, a avut o granulație extrem de fină (0—10μ). Pulberea de cupru s-a obținut similar, prin reducerea cu hidrogen a oxidului de cupru, iar pulberea de argint prin precipitare chimică din soluție de azotat de argint. Granulația acestor pulberi a fost mai grosolană (0—60μ). Amestecurile în diferite proporții au fost presate cu 4,710 t/cm², în matrițe cu acțiune bilaterală, în tablete de 6 mm cu diametrul și grosimea de 1,5—2,0 mm.

Sinterizarea s-a executat tubular în hidrogen la o temperatură de 1150°C pentru pseudoaliajele sărace în cupru, respectiv 1060°C pentru cele bogate și 1000°C pentru cele cu argint. Durata sinterizării a fost $1^1/_2$ ore. Alegerea acestor parametri tehnologici a avut loc pe baza experimentărilor precedente ; temperaturile adoptate concordă cu cele din literatură, durata însă a fost mult mai scurtă, în comparație cu 3—4 ore, durata optimă prezentată de K r u p k o w s k i și colaboratori [2].

Piesele au fost studiate metalografic și s-a determinat duritatea Vickers cu 10 kgf forță de apăsare. Cifrele de duritate prezentate reprezintă valorile medii a trei determinări efectuate pe suprafața a trei probe. În urma presării bilaterale probele au fost omogene, avînd în general aceeași duritate pe cele două suprafețe.

INFLUENȚA COMPOZIȚIEI ȘI PRESIUNII ASUPRA DURITĂȚII

Compoziția și caracteristicile pieselor de contact experimentate sînt date în tabelele 1 și 2. Compozițiile și presiunile adoptate au avut ca scop studierea detailată a influenței acestor factori asupra proprietăților, într-un domeniu cît mai larg.

În figurile 1 și 2 este prezentată variația durității pieselor de contact din pseudoaliajele W — Ag și W — Cu, în funcție de conținutul de argint respectiv cupru, menținînd ca parametru constant presiunile de 4,7 și 10 tf/cm². La pseudoaliajele W — Cu se observă, în afară de scăderea normală neliniară a durității cu conținutul de cupru, o nouă scădere a acesteia la procente foarte mici de cupru (fig. 2). Acest lucru, care nu s-a observat în cazul pseudoaliajului W — Ag, poate fi datorit capacității mai mici de difuziune a cuprului în wolfram. La presiuni mai mici (7 și 4 tf/cm²), variația durității nu s-a putut urmări pînă la wolfram pur, din cauza fragilității din ce în ce mai mare a pieselor.

Figurile 3 și 4 prezintă variația durității în funcție de presiunea de comprimare, considerînd diferitele compoziții ca parametru constant. Variația este aproape perfect liniară. La conținutul de 5% Cu (fig. 4) este de remarcat scăderea mult mai puternică a durității la utilizarea unor presiuni mici, ca urmare a capacității mai mici de sinterizare a amestecului la temperatura respectivă.

Durităţile obţinute pentru W — Cu au valori apropiate de cele din literatură [2]; pentru W — Ag s-au obţinut durităţi mai ridicate.

Tabela 1

Nr. crt.	W %	Cu %	Granulaţia W μ	Granulaţia Cu μ	Presiune t/cm²	Temper. de sinterizare °C	Duritate Hv 10
1	95	5	0—10	0—60	4	1 150	74
2	95	5	,,	,,	7	1 150	95
3	95	5	,,	,,	10	1 150	129
4	90	10	,,	,,	4	1 150	68
5	90	10	,,	,,	7	1 150	93
6	90	10	,,	,,	10	1 150	121
7	80	20	,,	,,	4	1 150	58
8	80	20	,,	,,	7	1 150	83
9	80	20	,,	,,	10	1 150	101
10	60	40	,,	,,	4	1 060	46
11	60	40	,,	,,	7	1 060	65
12	60	40	,,	,,	10	1 060	90

Tabela 2

Nr. crt.	W %	Ag %	Granulaţia W μ	Granulaţia Ag μ	Presiunea t/cm²	Temperatura de sinter. °C	Duritatea Hv 10
1	95	5	0—10	0—60	4	1 000	74
2	95	5	,,	,,	7	,,	95
3	95	5	,,	,,	10	,,	117
4	90	10	,,	,,	4	,,	68
5	90	10	,,	,,	7	,,	88
6	90	10	,,	,,	10	,,	108
7	80	20	,,	,,	4	,,	64
8	80	20	,,	,,	7	,,	81
9	80	20	,,	,,	10	,,	100

Caracteristicile de mai sus, ca şi influenţa diferiţilor factori tehnologici permit alegerea compoziţiei şi condiţiilor de elaborare în funcţie de solicitările mecanice şi electrice ale contactelor.

INFLUENȚA COMPOZIȚIEI ȘI PRESIUNII ASUPRA COMPORTĂRII LA ELECTROEROZIUNE

Cercetările au fost efectuate pe un aparat de construcție originală realizat de autori, care reproduce condițiile de exploatare ale majorității contactelor de rupere pentru solicitări mijlocii.

Schema electrică a instalației se vede în figura 5.

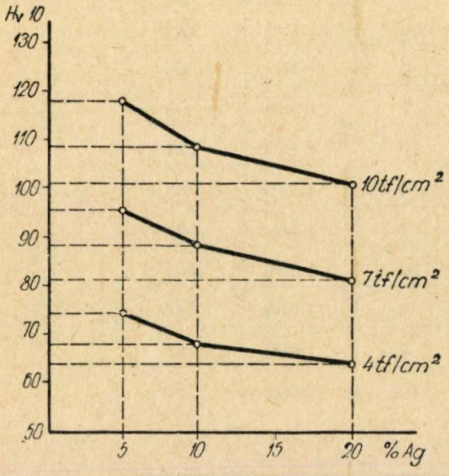


Fig. 1. — Variația durității pieselor de contact din pseudoaliaj W—Ag în funcție de conținutul de argint.

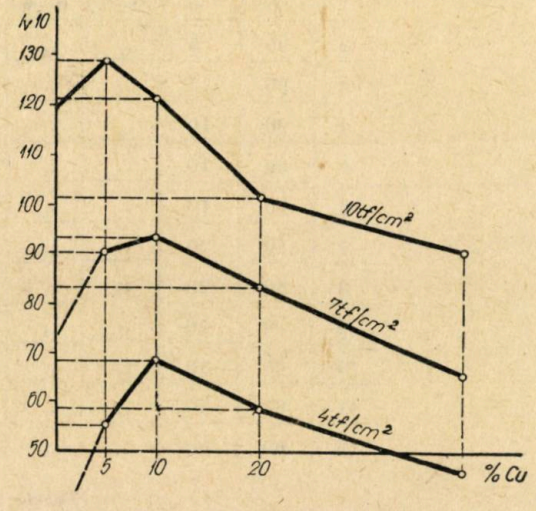


Fig. 2. — Variația durității pieselor de contact din pseudoaliaj W—Cu în funcție de conținutul de cupru.

Contactele de încercat p sînt galvanic cuplate cu bornele a și c (anodul în cazul curentului continuu), respectiv cu bornele b și e. Bornele a și b permit cuplarea unui voltmetru U sau a unui osciloscop O_1 pentru măsurarea, respectiv urmărirea fără inerție a variației tensiunii între piesele de contact (măsurarea tensiunii de întrerupere, măsurarea rezistenței de contact și controlul calității întreruperilor și închiderilor, observarea vibrațiilor contactelor, ricoșarea acestora etc.). Pentru o mai bună reproducere a condițiilor de lucru, la bornele c și e se poate intercala între contacte o impedanță paralelă Z_p (cazul capacității de amortizare a scînteii etc.). Bornele e și f servesc la intercalarea unui ampermetru I pentru măsurarea curentului de închidere necesar la calculul rezistențelor de trecere prin piese, în stare nouă și în stare uzată.

Pentru reglarea curentului de închidere a circuitului, între bornele c și d se poate lega impedanța serie Z_s, de pe bornele căreia, dacă aceasta este un caracter pur ohmic, se poate urmări la osciloscraful O_2 variația curentului în timpul întreruperilor.

Bornele *d* și *g*, *h* și *e* servesc la conectarea surselor de curent alternativ sau continuu pentru alimentarea circuitului electric al con-

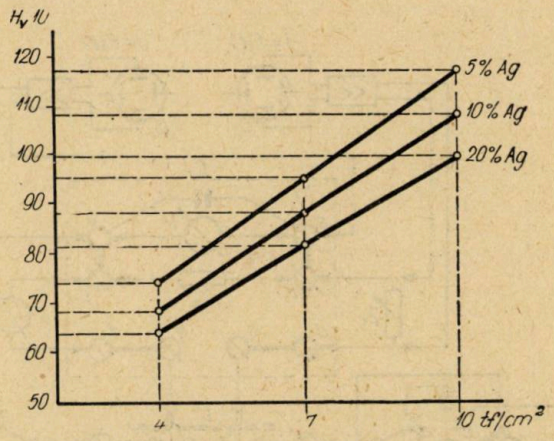


Fig. 3. — Variația durității pieselor de contact din pseudoaliaj W—Ag în funcție de presiunea de comprimare.

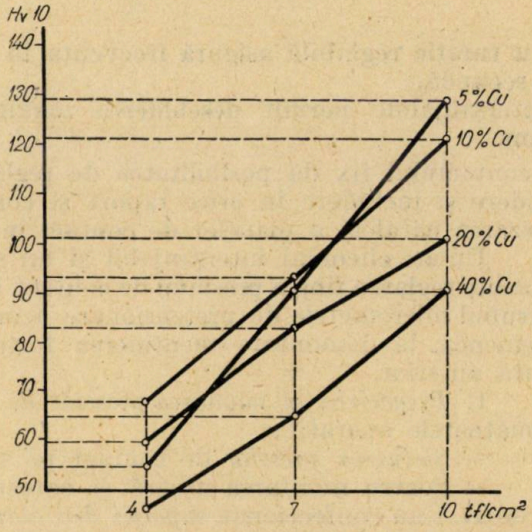


Fig. 4.—Variația durității pieselor de contact din pseudoaliaj W—Cu funcție de presiunea de comprimare.

tactelor. Un comutator *C* permite conectarea curentului alternativ (reglabil) de la un transformator Tr_1 cu prize în secundar, sau conectarea

curentului continuu, obținut dintr-o baterie de acumulatori *A*, cuplată cu un redresor *S* în regim de încărcare continuă pentru asigurarea unei tensiuni cît mai constante în timpul variației sarcinii.

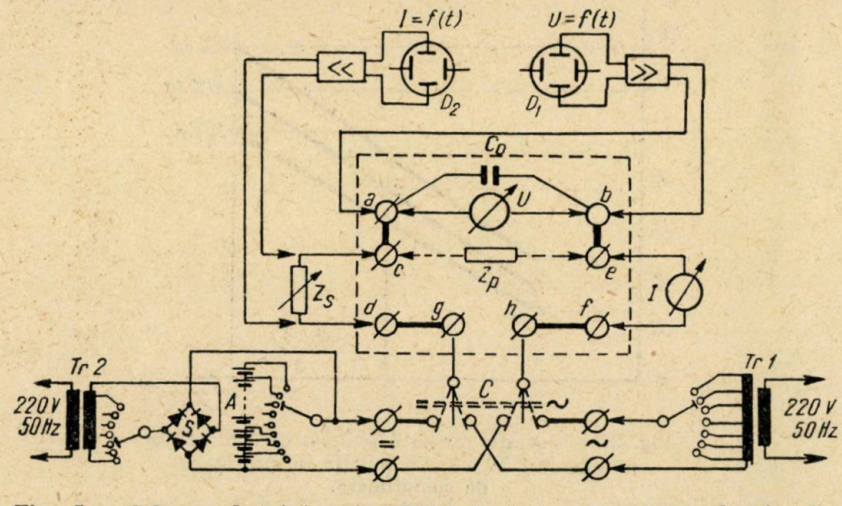


Fig. 5. — Schema electrică a instalației de încercat contacte electrice la electroeroziune.

Motorul cu turație reglabilă asigură frecvența în limitele de 5—60 întreruperi pe secundă.

Camele interșanjabile permit deschiderea maximă a contactelor între 0,5 și 3 mm.

Suportul contactului fix dă posibilitatea de reglare a timpilor relativi de deschidere și închidere în orice raport și concomitent asigură așezarea paralelă a planelor de contact în timpul închiderii.

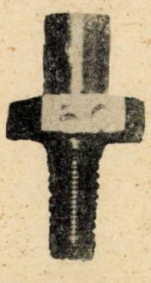


Fig. 6. — Suport pentru montarea pieselor de contact.

Un arc elicoidal interșanjabil și un șurub micrometric permite reglarea fină a presiunii de contact între 10—1 000 gf. Șurubul micrometric de pretensionare a arcului permite, de asemenea, la demontare menținerea forței de presare reglată anterior.

1. *Pregătirea și montarea pieselor de contact* a cuprins următoarele operații:

— *Șlefuirea pieselor* de contact pe suprafața de lipit.

— Pentru montarea ușoară și corectă în aparatul de încercat, s-au confecționat *suporții din alamă* (fig. 6). Partea frontală a suporților montați într-un dispozitiv a fost șlefuită plan și perpendicular pe ax.

— *Pentru lipirea tabletelor pe suporți* s-a utilizat un aliaj Ag — Cu — Zn, cu temperatura de fuziune 810°C. Suporții fixați în dispozitivele de șlefuire au fost încălziți la partea inferioară cu un arzător oximetanic, suprafața de lipit încălzindu-se prin

conductibilitate pînă la temperatura de topire a aliajului de lipit, însă sub temperatura de topire a componentului uşor fuzibil din piesa de contact. Ca fondant s-a utilizat borax. O grijă deosebită a trebuit pentru a nu elimina complet prin apăsare aliajul de lipit dintre suprafeţe (aliajul umezeşte foarte slab suprafaţa tabletei).

În cazul tabletelor cu conţinut redus de cupru sau argint (sub 10%), lipirea tabletelor prezintă dificultăţi mari. Pe baza consideraţiilor asupra solubilităţii reciproce şi difuziunii între wolfram şi nichel, pe de o parte şi între cupru şi nichel—pe de altă parte, a fost încercată galvanizarea prealabilă cu nichel a tabletelor, care a dat rezultate foarte bune. Pentru o aderenţă şi mai bună cu suportul, după stratul de nichel s-a depus şi un strat de cupru pe tablete.

Această metodă rezolvă şi problema dificilă a lipirii pieselor de contact din wolfram pur.

— *Şlefuirea tabletelor lipite* a fost executată cu suporţii montaţi în dispozitivul din figura 7.

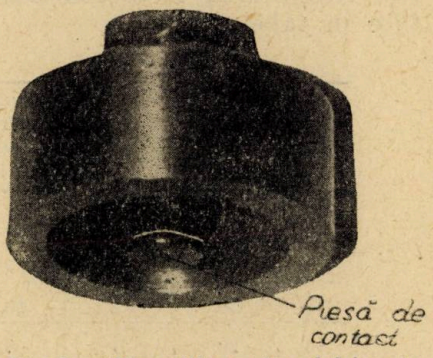


Fig. 7. — Dispozitiv pentru şlefuirea tabletelor pe suporţi.

Pentru evitarea erorilor accidentale la determinarea greutăţii suporţilor cu tabletele montate, s-au efectuat următoarele operaţii :

—rotunjirea marginilor tabletelor pentru evitarea sfărîmării lor;

— curăţirea suporţilor cu perie metalică rotativă, pentru eliminarea aşchiilor, oxizilor şi a boraxului scurs;

— spălarea în eter pentru eliminarea grăsimilor;

— uscarea în etuvă.

2. *Cîntărirea* s-a executat la o balanţă analitică, determinările fiind făcute cu precizia de 0,1 mg.

3. *Montarea în aparat şi efectuarea încercării.* Montarea suporţilor în braţele de susţinere a contactelor trebuie făcută cu o deosebită atenţie, evitîndu-se sgîrierea cu ocazia strîngerii. După cîteva sute de ciocniri ale contactelor fără curent electric, se măsoară rezistenţa de trecere a contactelor în stare nouă, cu ajutorul curentului nominal de trecere prin contactele închise, reglat cu ajutorul rezistenţei variabile Z_s. La sfîrşitul încercării la electroeroziune (numărul de întreruperi fiind înregistrat de un contor) se măsoară din nou rezistenţa de trecere a contactelor încercate.

Condiţiile de încercare la electroeroziune adoptate au fost următoarele :

— tensiunea circuitului deschis : 30—32 V (curent continuu),
— intensitatea curentului în circuit închis : 4 A,
— frecvenţa întreruperilor : 2 400 întreruperi/min. (40/s),
— durata unui ciclu : 25 milisecunde,
— durata contactului : 14 milisecunde,

— durata deschiderii : 11 milisecunde,
— forță de presare statică : 200 gf,
— caracterul impendanței circuitului electric a fost practic pur ohmic,
— numărul total de întreruperi pentru o încercare : 500 000.

4. *Cîntărirea contactelor după încercare.* Operația a fost precedată de o nouă spălare în eter și uscare în etuvă.

Rezultatele încercării pentru pseudoaliajele W — Cu sînt prezentate în tabela 3.

Tabela 3

Nr. crt.	Cu %	Presiunea t/cm²	Rezistența inițială de trecere m Ω	Rezistența finală de trecere mΩ	Electroeroziune mg		Pierderea totală de material mg
					anod	catod	
1	10	7	6,4	630	0,60	0,15	0,75
2	10	10	5,5	474	0,05	0,10	0,15
3	20	7	16,2	387	2,40	3,63	6,05
4	20	10	8,7	374	4,97	0,97	5,94
5	40	7	28,5	356	2,30	+2,05	0,25
6	40	10	11,5	263	3,15	+0,67	2,58

Influența presiunii și compoziției asupra rezistenței de trecere. Rezistențele de trecere, atît inițială cît și finală, scad sensibil cu creșterea presiunii de comprimare a pulberii. Pentru o presiune de 10 tf/cm², rezistența se reduce la aproximativ jumătate în comparație cu presiunea de 7 tf/cm²;

Tabela 4

Nr. crt.	Ag %	Presiunea t/cm²	Rezistența inițială de trecere mΩ	Rezistența finală de trecere mΩ	Electroeroziune mg		Pierderea totală de material mg
					anod	catod	
1	5	7	16,5	300	4,05	5,85	9,90
2	5	10	20,0	750	2,75	0,30	3,05
3	10	7	17,5	525	4,40	3,20	7,60
4	10	10	18,8	600	3,15	2,30	5,45
5	20	7	7,7	259	5,10	1,35	6,45
6	20	10	6,4	464	4,20	0,85	5,05

fenomenul este mai evident la conținuturi ridicate de cupru. Rezistența finală de trecere variază mai puțin.

Rezistența inițială crește cu conținutul de cupru deoarece acesta ia în microstructură forme mai aglomerate, izolate, iar rezistența finală scade cu conținutul de cupru, cuprul fiind mai puțin oxidabil.

Influența presiunii și compoziției asupra pierderii de material prin electroeroziune. Pierderea de material scade cu creșterea presiunii de comprimare a pulberii. În ceea ce privește influența compoziției, rezultatele nu prezintă o variație continuă. La tabletele cu 40% Cu, a rezultat o creștere a greutății lor, probabil datorită transportului de material. Cea mai bună comportare au avut piesele cu 10 și cu 40 % Cu.

În tabela 4 sînt date rezultatele încercărilor pentru contactele din W — Ag.

Rezistențele de trecere scad cu conținutul de argint. Spre deosebire de pseudoaliajele W — Cu, argintul se prezintă în microstructură sub formă de rețea și rețeaua se îngroașă cu creșterea conținutului de argint [1]. La presiuni mari wolframul de granulație fină deranjează rețeaua, astfel rezistența de trecere crește în general cu presiunea.

CONCLUZII

Rezultatele cele mai bune din punctul de vedere al durității și comportării la electroeroziune le-au dat piesele de contact de următoarele compoziții :

10% și 30—40 % Cu, respectiv 10—20% Ag.

— Presiunea optimă : 10 tf/cm^2.

— Temperatura de sinterizare :

1150°C pentru W — Cu (sub 20% Cu),

1060°C pentru W — Cu (peste 20 % Cu),

1000°C pentru W — Ag.

Concluziile cu privire la influența presiunii și compoziției asupra comportării la electroeroziune au fost arătate mai sus. S-au stabilit de asemenea tehnologia lipirii contactelor pe suporți, valabilă și pentru confecționarea industrială a contactelor și detaliile încercării în ansamblu, impuse de precizia și reproductibilitatea rezultatelor.

Se recomandă utilizarea pieselor de contact cu duritate mare, cu un conținut relativ redus de metal ușor fuzibil, eventual chiar din wolfram pur, care prezintă tendința minimă la sudare, în următoarele cazuri :

— în solicitări mari la uzură,

— unde menținerea dimensiunilor prezintă o importanță mare pentru funcționarea bună a circuitelor electrice (evitarea defazărilor de timp),

— unde forțele de deschidere a contactelor sînt relativ mici iar curentul de închidere este mare (relee de comandă pentru puteri mijlocii, circuite de reglare și de distribuire, autovehicule etc.).

Dacă forțele de închidere sînt mari și montarea contactelor fixe este rigidă, iar armătura contactelor mobile este masivă (cu inerție mecanică mare), se recomandă materiale cu un conținut de metal ușor fuzibil mai mare, care asigură tenacitate și rezistență mare la solicitări dinamice (contactare, demaroare, întrerupătoare de putere etc.).

Institutul politehnic Cluj,
Laboratorul de metalurgia pulberilor

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ПРОИЗВОДСТВА НА ХАРАКТЕРИСТИКУ СПЕКШИХСЯ КОНТАКТНЫХ ЧАСТЕЙ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

РЕЗЮМЕ

В работе приводятся опытные исследования, касающиеся состава и технологических факторов на рабочие свойства электрических контактов из приготовленных авторами псевдосплавов W—Cu и W—Ag. Метод производства является объектом одной ранее опубликованной работы.

С целью испытания контактов на электроэрозию в условиях работы была запроектирована и осуществлена оригинальная аппаратура; в то же время была разработана технология припайки контактов к стойкам, применимых и при промышленном изготовлении контактов.

Полученные результаты позволяют установление оптимального технологического процесса для изготовления контактных частей, соответствующих определенным условиям работы.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение твердости контактных частей из псевдосплава W—Ag в зависимости от содержания серебра.

Рис. 2. — Изменение твердости контактных частей из псевдосплава W—Cu в зависимости от содержания меди.

Рис. 3. — Изменение твердости контактных частей из псевдосплава W—Ag в зависимости от давления прессования (сжатия).

Рис. 4. — Изменение твердости контактных частей из псевдосплава W—Cu в зависимости от давления прессования (сжатия).

Рис. 5. — Электрическая схема установки для испытания электрических контактов на электроэрозию.

Рис. 6. — Стойка для монтирования контактных частей.

Рис. 7. — Устройство для прошлифовки таблеток к стойкам.

INFLUENCE DE LA COMPOSITION ET DES CONDITIONS D'ÉLABORATION SUR LES CARACTÉRISTIQUES DES PIÈCES DE CONTACT, OBTENUES PAR LE FRITTAGE DE POUDRES MÉTALLIQUES

RÉSUMÉ

Le travail représente un exposé des recherches expérimentales concernant l'influence de la composition et des facteurs technologiques sur les caractéristiques de fonctionnement des contacts électriques en pseudo-alliages de W — Cu et W — Ag, élaborés par les auteurs. La méthode d'élaboration a fait l'objet d'un travail publié antérieurement.

Pour être à même de procéder aux essais des contacts à l'électro-érosion, dans les conditions d'exploitation, les auteurs ont conçu et réalisé un outillage original, tout en établissant une technologie du soudage des contacts sur leurs supports, applicable tout aussi bien dans la fabrication industrielle des contacts.

Les résultats obtenus ont permis d'établir le processus technologique optimum pour l'élaboration des pièces de contact, appropriées à des conditions de travail déterminées.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation, en fonction de leur teneur en argent, de la dureté des pièces de contact en pseudo-alliage W—Ag.

Fig. 2. — Variation, en fonction de leur teneur en cuivre, de la dureté des pièces de contact en pseudo-alliage W—Cu.

Fig. 3. — Variation, en fonction de la compression, de la dureté des pièces de contact en pseudo-alliage W—Ag.

Fig. 4. — Variation, en fonction de la compression, de la dureté des pièces de contact en pseudo-alliage W—Cu.

Fig. 5. — Schéma électrique de l'installation pour l'essai des contacts électriques à l'érosion par les courants électriques.

Fig. 6. — Support pour y monter des pièces de contact.

Fig. 7. — Dispositif pour le polissage des tablettes sur les supports.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Domşa, G. Müller, T. Bereczki, S. Kovács, H. Colan, *Cercetări asupra elaborării pieselor de contact sinterizate pentru circuite electrice*. Studii şi cercetări de metalurgie, *4* (1958).
2. A. Krupkowski, W. Rutkowski, S. Stolarz, *Contacte electrice sinterizate*. Acad. Minieră şi Inst. Pulberilor Gimet Gliwice.
3. C. Agte, *Capacitatea de sinterizare a pulberilor metalice, în special a wolframului*. Trad. IDT din Hutniche Listy, *5* (1953).
4. W. Burstyn, *Elektrische Kontakte unde Schaltvorgänge*. Springer-Berlin, 1952.

ECHILIBRELE TERMICE ALE SISTEMULUI $MgO - MgO \cdot Al_2O_3 - (MgO \cdot Fe_2O_3) - 2MgO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2$ CU APLICAȚII LA MECANISMUL REACȚIILOR REFRACTARELOR MAGNEZITE

DE

ȘERBAN SOLACOLU *)

1. GENERALITĂȚI

Refractarele magnezite sînt mase cu conținut de periclas aparținînd sistemului polinar $MgO - CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$. În sistemul cuaternar $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (fig. 1) se dezvoltă 8 tetraedri de subsisteme care îndeplinesc această condiție, și anume**) :

I. $MgO - MA - M_2S - CMS$ IV. $MgO - MA - CA - C_2S$

II. $MgO - MA - CMS - C_3MS_2$ V. $MgO - CA - C_{12}A_7 - C_2S$

III. $MgO - MA - C_3MS_2 - C_2S$ VI. $MgO - C_{12}A_7 - C_3A - C_2S$

VII. $MgO - C_3A - C_2S - C_3S$

VIII. $MgO - CaO - C_3A - C_3S$

Subsistemele I—III grupează refractarele magnezite, caracterizate prin conținut mic de CaO ; relațiile lor de echilibre termice vor forma obiectul lucrării de față. Subsistemele IV — VIII grupează refractarele dolomite, ale căror relații de echilibru termic au format obiectul unei lucrări antecedente [1].

Cele trei subsisteme I — III în care se încadrează refractarele magnezite se recunosc după raportul molar în care CaO se găsește combinat ; în tabela 1 se dau limitele de saturare, ținîndu-se seama și de prezența Fe_2O_3.

*) Laboratorul chimia fizică a silicaților — Institutul politehnic, București.

**) Notații prescurtate : $M=MgO$, $C=CaO$, $A=Al_2O_3$, $F=Fe_2O_3$, $S=SiO_2$

Locul refractarelor magnezite în sistemele mai sus arătate, s-a stabilit, pentru început, însumînd $Al_2O_3 + Fe_2O_3 = R_2O_3$, folosind diagrama cuaternară $MgO - CaO - R_2O_3 - SiO_2$ (fig. 2). Ele se plasează

Tabela 1

Caracterizarea subsistemelor refractarelor magnezite

Subsistemul	Limita saturării CaO	Modul de calce $M_{Ca} = \frac{\%CaO}{\%SiO_2}$
I $MgO-MA-(MF)-M_2S-CMS$	$0 < \%CaO < 0{,}93 \cdot \%SiO_2$	$0 < M_{Ca} < 0{,}93$
II $MgO-MA-(MF)-CMS-C_3MS_2$	$0{,}93 \cdot \%SiO_2 < \%CaO < 1{,}4 \cdot \%SiO_2$	$0{,}93 < M_{Ca} < 1{,}4$
III $MgO-MA-(MF)-C_3MS_2-C_2S$	$1{,}40 \cdot \%SiO_2 < \%CaO < 1{,}86 \cdot \%SiO_2$	$1{,}4 < M_{Ca} < 1{,}86$

în diagramă în tetraedrul $MgO - MR - M_2S - C_2S$, ocupînd cei 3 tetraedrii ai subsistemelor I, II şi III mai sus menţionate. Deşi numărul de sortimente de refractare magnezite este mare, s-a încercat ca pe baza limitelor de compoziţie a unor produse mai curente, să se fixeze în diagramă compartimentele diferitelor refractare magnezite uzuale: magnezitele normale, spinel-magnezitele, forsterit-magnezitele, forsteritele; pentru generalizare, dacă în componenţa R_2O_3 intră şi Cr_2O_3, în diagramă s-a încercat să se indice şi locul cromo-magnezitelor şi cromitelor. Compartimentul magnezitelor normale, mai bogate în MgO-liber se găseşte în apropierea vîrfului MgO; compartimentele forsteritelor şi spinelelor cu conţinut mic de MgO-liber se găsesc în apropierea planului $MR - M_2S - C_2S$; compartimentele forsterit-magnezitelor şi spinel-magnezitelor au o poziţie intermediară. Diagrama este divizată în coordonate modulare, despre care se va vorbi ulterior.

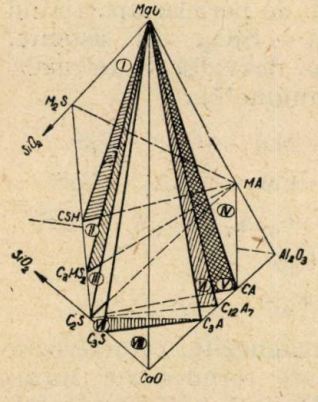


Fig. 1. — Subsistemele fazale ale refractarelor magnezite şi dolomite în sistemul $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$.

2. ECHILIBRELE TERMICE FAZALE ALE SISTEMULUI $MgO - MgO \cdot Al_2O_3 - 2MgO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2$

Echilibrele termice ale sistemului $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ au fost la început tratate de B. Mc Caffery [2] luînd în considerare existenţa compusului Madisonit ($C_2M_2AS_3$), care însă a fost ulterior informată; studiul sistemului a fost reluat de E. Jaennecke [3]. Anumite porţiuni din sistem sînt studiate de H. Mc Murdie şi H. Insley [4], W. C. Hansen [5] E. F. Osborn, J. Schairer [6], E. F. Osborn, D. Tait [7], T. W. Parker [8], R. Nurse, N. Stutterheim [9] E. F. Osborn, R. C. de Vries, K. G. Gee, H. M. Kraner [10], A. T. Prince [11] şi alţii.

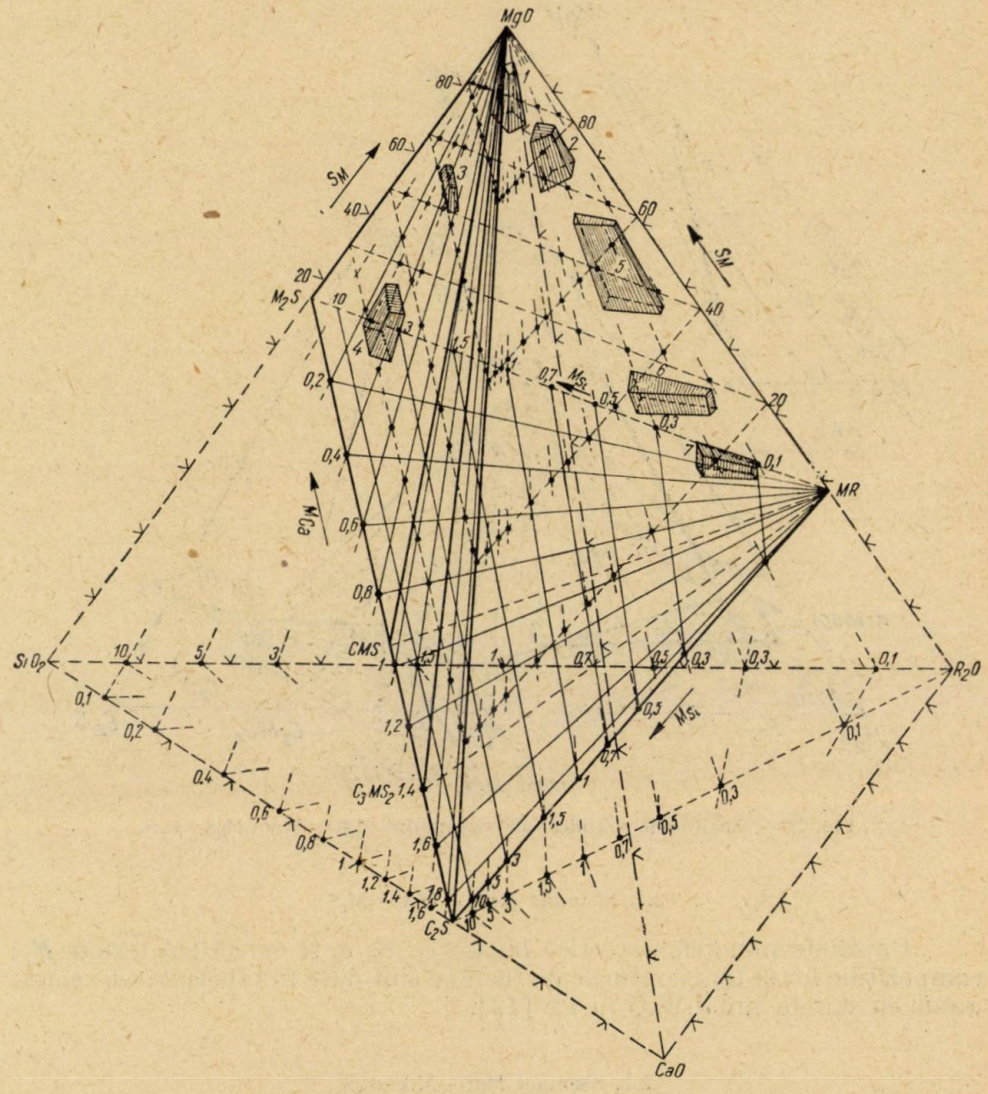


Fig. 2. — Coordonatele modulare S_M, M_{Si}, M_{Ca} în sistemul $MgO-CaO-R_2O_3-SiO_2$.
1 = refractare magnezite; *2* = spinel-magnezite; *3* = forsterit-magnezite; *4* = forsterite; *5* = crom-magnezite; *6* = cromite; *7* = refractare spinelice.

Echilibrele termice ale sistemului $MgO - MA - M_2S - C_2S$ au fost luate în studiu prin lucrarea de față, rezultatele sînt prezentate în cele ce urmează (fig. 3).

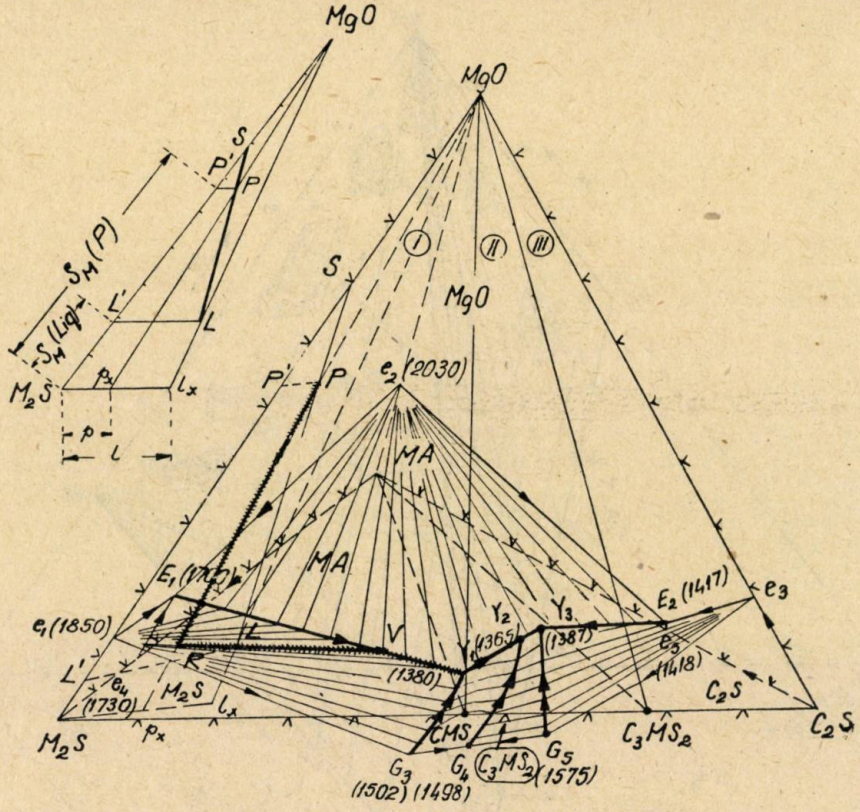


Fig. 3. — Echilibrele termice ale sistemului $MgO-MA-M_2S-C_2S$.

2.1. Sistemul $MgO - MA - M_2S$

Cuprinde punctele eutectice binare e_1, e_2, e_4 și eutecticul ternar E_1; compozițiile lor și temperaturile de fuziune sînt date în tabela 2; ele corespund cu datele lui J.W.Greig [12].

2.2. Sistemul $MgO-MA-C_2S$

Cuprinde punctele eutectice binare e_2, e_3, e_5 și eutecticul ternar E_2; compozițiile și temperaturile de fuziune sînt date în tabela 2; în ceea ce privește punctul e_3 el corespunde cu datele lui H.F.Mc Murdie și H. Insley [4] și E.F.Osborn, R.C. de Vries, K.G.Gee și A.M.Kraner [10], iar punctele e_5 și E_2 cu cele date de A.T. Prince [11].

2.3. Pseudo-sistemul $MgO - M_2S - C_2S$

Cuprinde punctele eutectice binare e_1, e_3 și peritecticele ternare G_3,G_4, G_5 conform datelor din tabela 2 ; ele corespund cu datele din lucrările lui E.F. Osborn [13], cu completările lui R.W. Ricker [14].

2.4. Pseudosistemul $MgO - MA - M_2S - C_2S$

Punctele invariante quaternare sînt peritecticele γ_1, γ_2, γ_3 ; compozițiile sînt date în tabela 2 ; temperaturile de fuziune sînt foarte apropiate ; datele anterioare ale lui E. Jaenecke [3] nu sînt confirmate, motiv pentru care ele au fost reconsiderate de noi. În acest pseudosistem se dezvoltă 5 suprafețe limită cuaternare și anume : $e_1E_1G_3\gamma_1$,$e_2E_1E_2\gamma_1\gamma_2\gamma_3$, $e_3E_2G_5\gamma_3$, $G_4G_5\gamma_2\gamma_3$ și $G_3G_4\gamma_1\gamma_2$.

Este de observat că aceste suprafețe limită quaternare se situează foarte aproape de planul de bază $MA - M_2S - C_2S$. Nivelul suprafețelor limită în tetraedrul $MgO - MA - M_2S - C_2S$, față de planul de bază $MA - M_2S - C_2S$ se exprimă raportat la compoziția oxidică $MgO_{(liq)}$,

Tabela 2

Punctele invariante ale pseudosistemului MgO—$MgO \cdot Al_2O_3$—$2MgO \cdot SiO_2$—$2CaO \cdot SiO_2$

Sistemul		Punctele	%MgO	% CaO	$\%Al_2O_3$	$\%SiO_2$	Temperatura de fuziune °C
$MgO-MA-M_2S$	$MgO-M_2S$	e_1	63	—	—	37	1 850
	$MgO-MA$	e_2	45	—	55	—	2 030
	$MA-M_2S$	e_4	49,8	—	18,6	31,6	1 730
	$MgO-MA-M_2S$	E_1	56	—	16	28	1 700
$MgO-MA-C_2S$	$MgO-C_2S$	e_3	18	53,4	—	28,6	
	$MA-C_2S$	e_5	9,8	42,7	24,7	22,8	1 418
	$MgO-MA-C_2S$	E_2	10,4	42,8	23,9	22,9	1 417
$MgO-M_2S-C_2S$	$MgO-M_2S-CMS$	G_3	26,4	32,1	—	41,5	1 502
	$MgO-CMS-C_3MS_2$	G_4	22,3	37,3	—	40,4	1 498
	$MgO-C_3MS_2-C_2S$	G_5	18,2	43,0	—	38,8	1 575
$MgO-MA-M_2S-C_2S$	$MgO-MA-M_2S-CMS$	γ_1	21	29	21	29	1 380
	$MgO-MA-CMS-C_3MS_2$	γ_2	20	32	22	26	1 365
	$MgO-MA-C_3MS_2-C_2S$	γ_3	20	33	22	25	1 387

$CaO_{(liq)}$; $Al_2O_{3\,(liq)}$ $SiO_{2\,(liq)}$ a punctelor de pe aceste suprafețe, prin relația stoechiometrică

$$S_{M\,(liq)} = \%MgO_{(liq)} + 0{,}72 \cdot \%CaO_{(liq)} - [1{,}33 \cdot \%SiO_{2(liq)} + 0{,}39 \cdot \%Al_2O_{3(liq)}]$$

Cercetarea detaliată a suprafețelor limită cuaternare ale pseudosistemului

MgO — MA — M_2S — C_2S este prezentată în diagrama din figura 4, prin proiecția conică față de vîrful MgO a punctelor suprafețelor limită, pe planul bazal MA — M_2S — C_2S. În proiecție sînt trasate două serii de curbe, și anume : proiecția curbelor izoterme a suprafețelor limită, și pro-

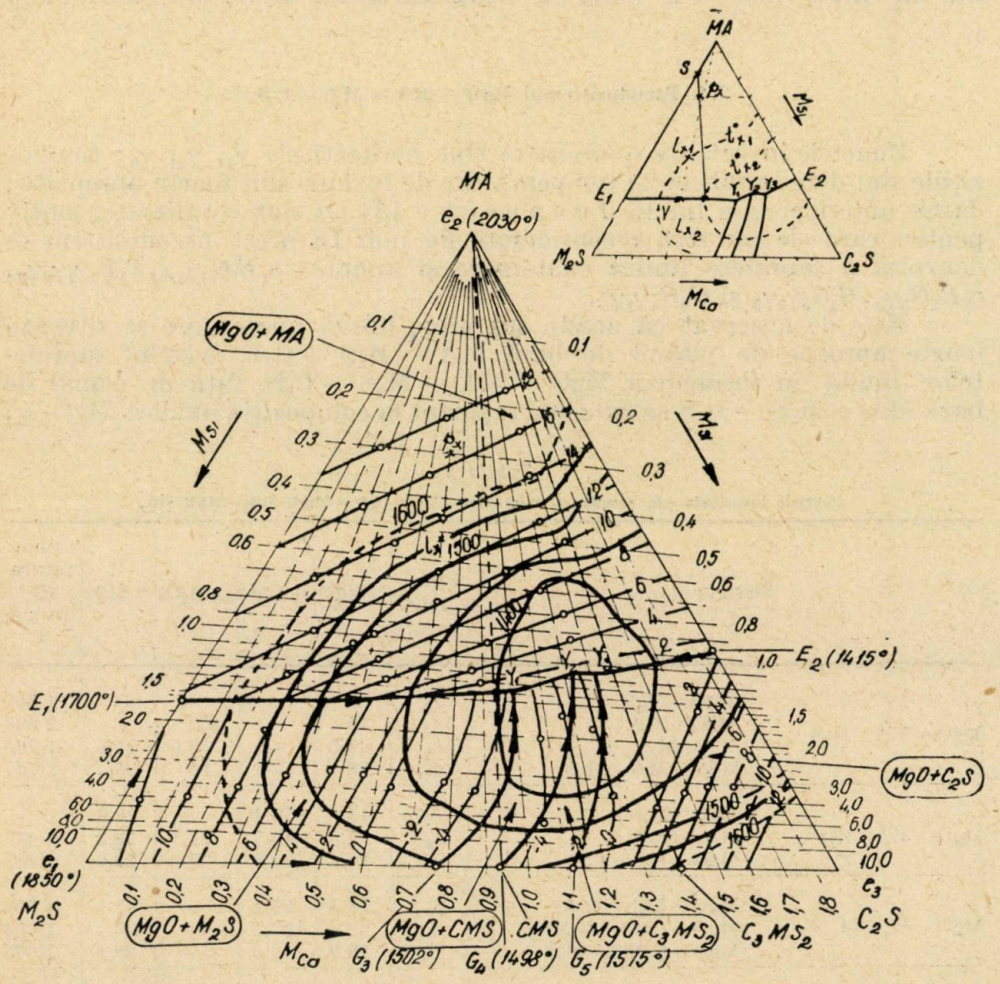


Fig. 4. — Suprafața limită cuaternară a sistemului MgO—MA—M_2S—C_2S proiectată conic pe planul bazal MA—M_2S—C_2S. ——— = izotermele, —o—o—o— = curbe de nivel S_M(liq) %.

iecția curbelor de nivel $S_{M\,(liq)}$ a suprafețelor limită în tetraedrul MgO — MA — M_2S — C_2S. Temperatura de fuziune și nivelul $S_{M\,(liq)}$ al fiecărui punct de pe suprafețele limită, se pot citi pe proiecția conică din diagrama figurii 4.

3. ECHILIBRELE TERMICE FAZALE LA ARDEREA REFRACTARELOR MAGNEZITE ÎN CADRUL SISTEMULUI $MgO-MA-M_2S-C_2S$

3.1. Procesul de solidificare și topire

Procesul de solidificare a masei de compoziție P se desfășoară de-a lungul traseului de solidificare (fig. 3) și anume :

a) Primar, cristalizează MgO + liq, stînd în echilibru cu topituri care își modifică compoziția de-a lungul liniei PR, și care intersectează suprafața limită cuaternară în punctul R;

b) Secundar, de la temperatura corespunzînd topiturii R, cristalizează MgO + M_2S + liq, stînd în echilibru cu topituri care își modifică compoziția de-a lungul liniei RV; linia RV este situată pe suprafața limită cuaternară;

c) Terțiar, de la temperatura corespunzînd topiturii V, cristalizează MgO + M_2S + MA + liq, stînd în echilibru cu topituri de-a lungul curbei $V\gamma_1$;

d) Cuaternar, la temperatura peritecticului γ_1 solidifică MgO + M_2S + MA + CMS + liq. γ_1 procesul solidificării luînd sfîrșit.

Procesul de topire al masei de compoziție P este reciproc celui de solidificare, și echilibrele se deplasează pe același traseu. La 1380°C apare o primă topitură, a cărei compoziție corespunde peritecticului γ_1. Cu ridicarea temperaturii, stau în echilibru MgO + M_2S + MA + liq; topitura își modifică compoziția de-a lungul curbei limită $\gamma_1 V$. Prin ridicarea mai departe a temperaturii stau în echilibru MgO + M_2S + liq; topitura își modifică compoziția de-a lungul liniei VR. La o anumită temperatură de ardere t_x°, faza lichidă are compoziția punctului L, situat la intersecția izotermei t_x° a suprafeței limită cuaternare cu linia VR.

3.2. Relații cantitative privind echilibrele termice fazale

Pentru a exprima cantitativ fazele prezente în echilibru la o temperatură dată t_x°, s-a făcut proiecția conică pe planul bazal $MA-M_2S-C_2S$ față de vîrful MgO a punctului masei P în p_x, și a punctului topiturii L în l_x (fig. 3). La temperatura t_x° masa P stă în echilibru între fazele solide, reprezentate prin punctul S, și faza lichidă, reprezentată prin punctul L. Prin aplicarea regulii pîrghiei se deduce :

$$\text{Faza liq. } (t_x^\circ) = \frac{SP}{SL}100.$$

Din triunghiurile asemenea rezultă

$$\frac{SP}{SL} = \frac{PP'}{LL'}\ ;\ \frac{PP'}{p} = \frac{100 - S_{M\,(P)}}{100}\ ;\ \frac{LL'}{l} = \frac{100 - S_{M\,(liq)}}{100},$$

$$\text{faza liq. } (t_x^\circ) = \frac{100 - S_{M(P)}}{100 - S_M(\text{liq})} \cdot \frac{p}{l} 100, \qquad (1)$$

$$\text{faza sol. } (t_x^\circ) = \left[1 - \frac{100 - S_{M(P)}}{100 - S_M(\text{liq})} \cdot \frac{p}{l}\right] 100. \qquad (2)$$

Notaţiile în formulele (1) şi (2) sînt :

— $S_{M(P)}$ este nivelul punctului P al masei în tetraedrul MgO—MA—M_2S — C_2S faţă de planul bazal MA — M_2S — C_2S, exprimat stoechiometric raportat la compoziţia oxidică $\%MgO_{(P)}$, $\%CaO_{(P)}$, $\%Al_2O_{3(P)}$, $\%SiO_{2(P)}$ a masei P, prin relaţia :

$$S_{M(P)} = \%MgO_{(P)} + 0{,}72 \cdot \%CaO_{(P)} - [1{,}33 \cdot \%SiO_{2(P)} + 0{,}39 \cdot \%Al_2O_{3(P)}].$$

În cele ce urmează $S_{M(P)}$ este denumit grad de suprasaturare de magnezie.

— $S_{M(\text{liq})}$ este nivelul punctului L în tetraedrul MgO — MA — M_2S — C_2S faţă de planul bazal MA — M_2S — C_2S, exprimat stoechiometric raportat la compoziţia oxidică $\%MgO_{(\text{liq})}$, $\%CaO_{(\text{liq})}$, $\%Al_2O_{3(\text{liq})}$, $\%SiO_{2(\text{liq})}$ a topiturii L, prin relaţia : $S_{M(\text{liq})} = \%MgO_{(\text{liq})} + 0{,}72 \cdot \%CaO_{(\text{liq})} - [1{,}33 \cdot \%SiO_{2(\text{liq})} + 0{,}39 \cdot \%Al_2O_{3(\text{liq})}]$.

În cele ce urmează valorile $S_{M(\text{liq})}$ sînt date în diagrama figurii 4 ; — p şi l sînt distanţele geometrice măsurate în mm a proiecţiilor punctelor p_x, respectiv l_x, faţă de acel vîrf al planului bazal MA — M_2S — C_2S care reprezintă faza de cristalizare secundară. În cele ce urmează aceste mărimi se măsoară grafic pe diagrama figurii 4.

Relaţiile stabilite (1) şi (2) dau posibilitatea ca pe cale grafică, folosind diagrama din figura 4, să se deducă cantităţile de faze solide şi lichidă în echilibru la oricare temperatură la care se găseşte masa la un moment dat. Pentru uşurarea construcţiei grafice s-a recurs la un sistem modular propriu.

4. SISTEMUL MODULAR LA REFRACTARELE MAGNEZITE

Baza geometrică a sistemului modular propus de noi, este aşezarea în proiecţie conică în planul bazal MA — M_2S — C_2S faţă de vîrful MgO a punctelor tetraedrului MgO — MA — M_2S — C_2S. Sistemul modular este strîns legat de condiţiile de parageneză a maselor refractare magnezite. El este analog cu acela pe care l-am propus, în lucrarea noastră anterioară [1], pentru refractarele dolomite stabilizate.

4.1. *Gradul de suprasaturare de magnezie* S_M este cantitatea de MgO-liber, care se găseşte în exces faţă de MgO-legat chimic. Relaţiile pe parageneză la refractarele magnezite, arată că SiO_2 se găseşte saturat cu MgO şi CaO ca ortosilicaţi şi că R_2O_3 este saturat ca spineli. Exprimînd CaO în echivalent molar de MgO se obţine :

$$\text{MgO (echivalent) total} = \%\ \text{MgO} + 0{,}72.\%\text{CaO}.$$

Se exprimă MgO (echivalent) combinat, avîndu-se în vedere că 1 mol SiO_2 se saturează cu 2 mol MgO (echivalent) sub formă de M_2S, CMS,

C_3MS_2 sau C_2S; de asemenea 1 mol R_2O_3 se saturează cu 1 mol MgO (echivalent) sub formă de MR.

MgO (echivalent) combinat $= 1{,}33 \cdot \%SiO_2 + 0{,}39 \cdot \%Al_2O_3 + 0{,}25 \cdot \%Fe_2O_3$. Suprasaturarea de magnezie (S_M) este:

$$S_M = \%MgO + 0{,}72 \cdot \%CaO - [1{,}33 \cdot \%SiO_2 + 0{,}39 \cdot \%Al_2O_3 + 0{,}25 \cdot \%Fe_2O_3]. \quad (3)$$

Locul geometric al maselor cu egal grad de suprasaturare de magnezie S_M în tetraedrul MgO — MR — M_2S — C_2S sînt plane paralele cu planul bazal MR — M_2S — C_2S; pe diagramă (fig. 2) s-au punctat planele de egal S_M.

4.2. *Modulul de calce* M_{Ca} este raportul

$$M_{Ca} = \frac{\%CaO}{\%SiO_2}. \quad (4)$$

La refractarele magnezite M_{Ca} poate varia de la 0 la 1,86; valoarea M_{Ca} indică parageneza căreia îi aparține refractara de magnezită respectivă, așa cum s-a arătat în tabela 1. Locul geometric al maselor cu egal M_{Ca} sînt plane în evantai cu originea pe muchea (MgO — MR) a tetraedrului (fig. 2).

4.3. *Modulul de silice* M_{Si} este raportul

$$M_{Si} = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3}. \quad (5)$$

Locul geometric al maselor cu egal M_{Si} sînt plane în evantai, cu originea pe muchea (MgO — CaO) a tetraedrului (fig. 2); planele de egal M_{Si} în tetraedrul MgO — MR — M_2S — C_2S converg în evantai în vîrful MgO; în diagramă (fig. 2) s-au punctat planele de egal M_{Si} de la 0 la 10.

4.4. *Modulul de alumină* M_{Al} este raportul între seschioxizi:

$$M_{Al} = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3} \quad (6)$$

el precizează raportul de compoziție a spinelilor MR. În cazul folosirii reprezentării grafice în diagrama tetraedrică MgO — MR — M_2S — C_2S, se figurează suma MR = MA + MF în vîrful MR; în felul acesta locul geometric al planelor de egal M_{Al} nu apar în tetraedru, și de aceea valorile M_{Al} în diagramele care urmează vor fi figurate trasînd familii de curbe pentru valori limită ale M_{Al}.

O refractară magnezită alcătuită în cazul general din 5 oxizi componenți

$$\%MgO + \%CaO + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%SiO_2 = 100 \quad (7)$$

este determinată prin cele 5 relații modulare (3), (4), (5), (6) și (7). Întrucît relația (7) este totdeauna îndeplinită, rezultă că o refractară magnezită este complet definită prin gradul de suprasaturare de magnezie S_M și prin cei trei moduli M_{Ca}, M_{Si} și M_{Al}.

Calculînd modulii unei refractare magnezite, se pot face determinări grafice în diagrame cu mai multă uşurinţă. Astfel se poate găsi grafic punctul masei P în diagrama tetraedrică la intersecţia celor 3 plane de S_M, M_{Ca} şi M_{Si}, în care scop muchiile tetraedrului au fost divizate în scară modulară S_M, M_{Ca}, M_{Si}. Avantajul esenţial constă în faptul că, sistemul modular propus, dă proiecţia conică faţă de vîrful MgO a punctelor din tetraedru pe planul bazal MR — M_2S — C_2S; proiecţia punctelor se găseşte la intersecţia coordonatelor de M_{Ca} şi M_{Si} din planul bazal MR — M_2S — C_2S (fig.2). Pentru acest motiv, izotermele suprafeţelor limită cuaternare ale sistemului sînt reprezentate în proiecţia conică (fig. 4), ceea ce permite, ca lucrînd modular, să se stabilească grafic relaţiile privind echilibrele termice fazale, folosind diagrama ternară MA — M_2S — C_2S şi dispensîndu-se de reprezentările grafice tetraedrice.

5. DETERMINĂRI CANTITATIVE ALE FAZELOR ÎN ECHILIBRU TERMIC ÎN CADRUL SISTEMULUI MgO—MA—M_2S—C_2S

Diagramele de echilibru al pseudosistemului MgO — MA — M_2S — C_2S (fig. 3 şi 4) şi relaţiile (1) şi (2) stabilite, permit calculul exact al fazelor care se găsesc în echilibru.

5.1. Determinarea fazelor solide la solidificare de echilibru complet

Admiţînd că prin răcire lentă se ajunge la solidificare completă, o refractară magnezită va fi alcătuită din componenţii paragenezei respective. S-au calculat următoarele relaţii prin calcul stoechiometric:

Subsistemul I $0 < M_{Ca} < 0{,}93$	Subsistemul II $0{,}93 < M_{Ca} < 1{,}4$	Subsistemul III $1{,}4 < M_{Ca} < 1{,}86$
Periclas MgO $= S_M = \%MgO + 0{,}72 \cdot \%CaO - [1{,}33 \cdot \%SiO_2 + 0{,}39 \cdot \%Al_2O_3 + 0{,}25 \cdot \%Fe_2O_3]$ (8)		
Spineli: MA $= 1{,}39 \cdot \%Al_2O_3$ (9)		
Spineli: MF $= 1{,}25 \cdot \%Fe_2O_3$ (10)		
Fosterit $M_2S = 2{,}33 \cdot \%SiO_2 - 2{,}52 \cdot \%CaO$ (11)	—	—
Monticellit CMS $= 2{,}8 \cdot \%CaO$ (12)	$= 7{,}8 \cdot \%SiO_2 - 5{,}6 \cdot \%CaO$ (13)	
Mervinit C_3MS_2 = —	$= 5{,}9 \cdot \%CaO - 5{,}45 \cdot \%SiO_2$ (14)	$= 11{,}13 \cdot \%SiO_2 - 6 \cdot \%CaO$ (15)
Ortosilicat de calciu C_2S =	—	$= 6{,}25 \cdot \%CaO - 8{,}75 \cdot \%SiO_2$ (16)

5.2. Determinarea fazei lichide şi fazelor solide în echilibru la temperatură ridicată

Se are în vedere că la marea majoritate a refractarelor magnezite uzuale, la temperaturile curent întîlnite, procesul de formare a fazei lichide se opreşte pe suprafaţa limită cuaternară a sistemului. În acest caz, pentru

determinarea cantității de fază lichidă la o temperatură dată t_x^0, se folosește relația (1) și diagrama proiecției suprafeței limită a sistemului (fig. 4), divizată în coordonate modulare.

Traseul de topire pe suprafața limită se obține, fixînd pe diagrama (fig. 4) :

— proiecția conică a punctului masei P pe suprafețe limită cuaternară, în p_x, la intersecția coordonatelor M_{Ca} și M_{Si}, corespunzînd masei P;

— proiecția traseului de topire pe suprafața limită se obține, ducînd dreptele care unesc unul din vîrfurile triunghiului (MA, respectiv M_2S, respectiv C_2S) cu punctul p_x) dreapta intersectează una din curbele limită cuaternare în un punct V; traseul de fuziune este $\gamma_{(1,2,3)}$ Vp_x;

— proiecția conică a punctului fază lichide L pe suprafața limită cuaternară, în l_x se găsește la intersecția izotermei t_x^0 cu traseul de fuziune.

Se întîlnesc două cazuri :

a) echilibru între două faze solide + liq : în acest caz izoterma t_{x1}^0 intersectează traseul de fuziune în punctul l_{x1} situat pe porțiunea Vp_x a traseului. Pentru a se obține valorile p și l care se introduc în formulele (1) și (2) se măsoară pe diagramă (în mm) lungimile de la vîrful respectiv al triunghiului la punctele p_x și l_{x1}.

b) echilibru între trei faze solide + liq : în acest caz izoterma t_{x2}^0 intersectează traseul de fuziune în punctul l_{x2} situat pe porțiunea γV de pe una din curbele eutectice cuaternare. Se unesc punctele p_x și l_{x2} de pe diagramă, linia intersectînd una din laturile triunghiului în punctul S; pentru a se obține valorile p și l care se introduc în formulele (1) și (2) se măsoară pe diagramă (în mm) lungimile Sp_x respectiv Sl_{x2}.

Valoarea $S_{M(P)}$ care se introduce în formulele (1) și (2) este dată de gradul de suprasaturare de magnezie S_M a refractarei magnezite după formula (3). Pentru obținerea valorii $S_{M(liq)}$ se interpolează punctul l_x între curbele de nivel $S_{M(liq)}$ trasate pe diagrama din figura 4. În felul acesta se obțin grafic toți parametrii formulelor (1) și (2), care stabilesc cantitatea de faze lichidă și solide în echilibru la t_x^0.

Compoziția oxidică a fazei lichide la t_x^0 se deduce citindu-se pe diagrama din figura 4 coordonatele M_{Ca}, M_{Si} și $S_{M(liq)}$ ale punctului l_x. Cu aceste valori se scriu relațiile (3), (4), (5) și (7), din care rezultă compoziția oxidică a topiturii L. Compoziția oxidică a fazelor solide la t_x^0 se deduce prin diferență între compoziția globală a refractarei și compoziția oxidică a fazei lichide; compoziția mineralogică a fazelor solide se deduce din compoziția oxidică astfel stabilită, prin aplicarea formulelor (8) — (16).

5.3. Exemplu de calcul

Ca aplicație se ia masa a cărei compoziție oxidică este dată în tabela 3 (rînd 1). Se propune să se determine echilibrele fazale la 1550°C. Cu ajutorul valorilor $M_{Ca} = 0{,}7$ și $M_{Si} = 0{,}3$ se așează punctul p_x în diagrama (fig. 4). Traseul de fuziune este determinat de linia care unește vîrful

MA cu punctul p_x şi anume $\gamma_1 V p_x$. Izoterma 1550°C intersectează traseul în punctul l_x. Prin aplicarea formulei (1) pentru punctele p_x şi l_x se stabileşte cantitatea de fază lichidă$_{(1550°)}$ = 17,5% (rînd 2). Cu ajutorul valorilor modulare ale punctului l_x citite pe diagrama (fig. 4) şi prin dezvoltarea relaţiilor (3), (4), (5), (7) rezultă compoziţia oxidică a fazei lichide$_{(1550°)}$

Tabela 3

Calculul echilibrelor fazale

	Compoziţia oxidică					Compoziţia modulară			
	%SiO_2	%Al_2O_3	%CaO	%MgO	Suma	S_M	M_{Ca}	M_{Si}	M_{Al}
1. Refractara magnezită	3	10	2,1	84,9	100	78,5	0,7	0,3	—
2. Topitură la 1 550°	$= \frac{100 - S_{M(P)}}{100 - S_M(L)} \cdot \frac{p}{l} \cdot 100 =$ $= \frac{100 - 78,5.}{100 - 13} \cdot \frac{45}{63,5} \cdot 100 = 17,5\%$								
3. Topitură 1 550°	17	31,7	12	39,3	100	13	0,7	0,54	—
4. Topitură 1 550°	3	5,54	2,1	6,86	17,5	13	0,7	0,54	—
5. Faze solide 1 550°	$=100 - 17,5 =$				82,5				
6. Faze solide 1 550°	—	4,46	—	78,04	82,5	76,3	—	—	—
7. Faze solide 1 550°	—	5,4	—	94,6	100	76,3	—	—	—

8. Faze solide 1 550°
   - Periclas = 78,04 − 0,39·4,46 = 76,3%
   - Spinel MA = 1,39·4,46 = 6,2%
   - = 82,5%

Fază lichidă 1 550° . . . . . = 17,5%

100%

(rînd 3 şi 4). Cantitatea de fază solidă$_{(1550°)}$ = 82,5%, după relaţia (2). Compoziţia globală oxidică a fazelor solide (rînd 6) se deduce prin diferenţă între valorile din rîndul (1) şi cele din rîndul (4). Cantităţile de periclas şi spinel care se găsesc în echilibru cu faza lichidă$_{(1550°)}$ (rîndul 8) se deduc prin dezvoltarea relaţiilor (8) şi (9) în care se introduc valorile din rîndul 6.

6. CONSIDERAŢII CANTITATIVE ASUPRA ECHILIBRELOR TERMICE FAZALE A REFRACTARELOR MAGNEZITE ÎN CADRUL SISTEMULUI MgO—MA—MF—M_2S—C_2S

Echilibrele termice fazale ale sistemului MgO — CaO — Al_2O_3 — Fe_2O_3 — SiO_2 sînt puţin studiate; anumite secţiuni din acest sistem

au fost cercetate de H.E. Schwiete și H. zur Strassen [15], M.A. Swayze [16], G.R. Rigby, H.M. Richardson, F.Ball [17], A. S.Berezhnoi [18], C. Booth [19], S. Solacolu [1] și alții.

6.1. Sistemul MgO—MA—MF—M_2S—C_2S

Discutarea echilibrelor termice în cadrul sistemului de 5 componenți este abordabilă, dacă se iau în considerație unele simplificări cu condiția ca ele să implice erori neglijabile pentru cazurile din practica curentă. În considerațiile preliminare din această lucrare, s-a plecat de la observația că în sistemul cuaternar MgO — MA — M_2S — C_2S la marea majoritate a refractarelor magnezite uzuale și la temperaturile întîlnite în practică, procesul de topire se desfășoară pe suprafața limită cuaternară; și că această suprafață limită este situată foarte apropiată de planul bazal MA — M_2 S — C_2S, fiind uneori deasupra alteori sub acest plan. În primă aproximație se poate considera că suprafața limită cuaternară a sistemului se confundă cu planul bazal MA — M_2S — C_2S. În acest caz în expresia (1) care dă cantitatea de fază lichidă la temperatura t_x^0, se neglijează factorul $S_{M(\text{liq})}$ care are valoare mică, și ea devine

$$\text{Fază liq.}\,(t_x^0) = [100 - S_{M(P)}]\frac{p}{l}\cdot \qquad (1')$$

Eroarea care se face este neglijabilă pentru cazurile întîlnite în tehnică; astfel la exemplul ales în tabela 3, dacă se calculează după formula exactă (1), cantitatea de fază lichidă$_{(1550^\circ)}$ = 17,2%, iar dacă se calculează după formula aproximativă (1'), cantitatea de fază lichidă$_{(1550^\circ)}$ = 15,3%, eroarea fiind de — 1,9%.

La sistemul de 5 componenți MgO — MA — MF — M_2S — C_2S se poate rămîne la prezentarea tetraedrică, însumînd MA + MF = MR.

Bazați pe considerația de mai sus, admitem că eroarea este mică dacă la calculul grafic în locul izotermelor suprafeței limită de 5 componenți se lucrează cu izotermele planului bazal de 4 componenți MR — M_2S — C_2S. Reprezentarea grafică aleasă prezintă dificultatea, că trebuie să se țină seama, că deși în aparență este ternară, totuși iau parte 4 componenți: (MA + MF) — M_2S — C_2S. În acest scop, ne-am văzut obligați a ține seama de componenta spinelilor MR = MA + MF prin raportul modular $M_{Al} = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3}$, trasînd pe diagramă familii de izoterme pentru valori limită ale M_{Al}.

S-a studiat experimental diagrama (MA + MF) — M_2S — C_2S (fig. 5) trasîndu-se familii de izoterme pentru următoarele valori ale modulului de alumină: M_{Al} = 2,7, respectiv M_{Al} = 0,8 respectiv M_{Al} = 0,3 respectiv M_{Al} = 0,1. Diagrama nefiind un sistem ternar propriu-zis, și nici o suprafață limită cuaternară propriu-zisă, nu are eutectice respectiv

curbe limită; pentru înlesnirea aplicațiilor grafice și construirea traseelor de fuziune, s-a trasat punctat poziția medie a inflexiunilor reliefului izotermelor. Diagrama este împărțită în coordonate modulare de M_{Ca} și M_{Si}, în vederea aplicațiilor grafice.

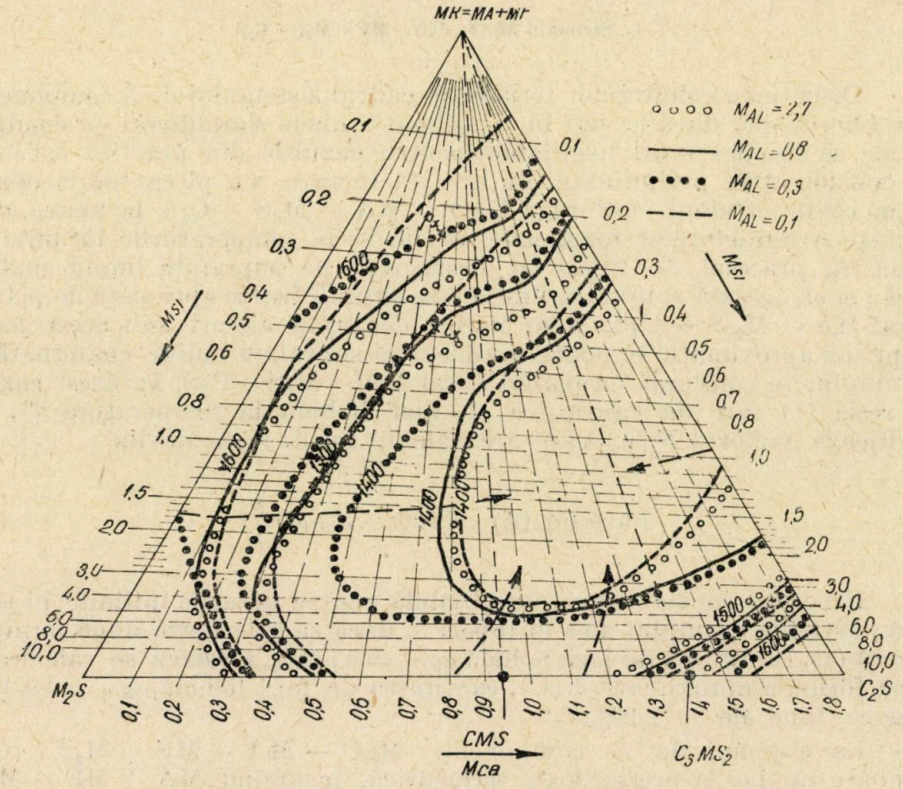


Fig. 5. — Izotermele de fuziune ale pseudo-sistemului (MA + MF) — M_2S — C_2S.

6.2. Determinări cantitative ale fazelor în echilibru termic în cadrul sistemului MgO — MA — MF — M_2S — C_2S

Expresiile stabilite la aliniatul 3. 2, care permit calculul grafic al cantităților de faze lichidă și solidă în echilibru la temperatura t_x^0, cu simplificarea admisă prin neglijarea termenului $S_{M(liq)}$ devin:

$$\text{Faza lichidă } (t_x^0) = [100 - S_{M(P)}] \frac{p}{l}, \qquad (1')$$

$$\text{Faze solide } (t_x^0) = 100 - [100 - S_{M(P)}] \frac{p}{l}. \qquad (2')$$

Pentru determinarea cantității de fază lichidă în echilibru la t_x^0 se folosește relația (1′) și diagrama din figura 5. Metoda grafică este analogă cu cea dată la punctul 5.2, cu următoarele remarce :

— Proiecția conică a punctului masei P este în p_x la intersecția coordonatelor corespunzînd M_{Ca} și M_{Si} a refractarei magnezite.

— Traseul de topire se construiește ducînd linia care unește punctul p_x cu unul din vîrfurile triunghiului MR, respectiv M_2S, respectiv C_2S ; dreapta intersectează una din curbele de inflexiune a reliefului izotermelor în punctul V.

— Proiecția conică a punctului fazei lichide este în l_x care se găsește la intersecția izotermei t_x^0 cu traseul de fuziune. Izoterma t_x^0 se alege în diagramă prin interpolarea între familiile de izoterme de M_{Al} limită, ținînd seama de M_{Al} al refractarei magnezite date.

— Pentru a se obține valorile p respectiv l care se introduc în formulele (1′) și (2′) se măsoară pe linia traseului de fuziune (în mm) lungimile de la vîrful triunghiului la punctele p_x respectiv l_x ; sau lungimile

Tabela 4

Calculul echilibrelor fazale la o refractară magnezită

	Compoziția oxidică						Compoziția modulară			
	% SiO_2	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% CaO	% MgO	Suma	S_M	M_{Ca}	M_{Si}	M_{Al}
1. Refractara magnezită	3	5,3	6,7	2,1	82,9	100	76,7	0,7	0,25	0,8
2. Topitura 1 500°C	$= (100 - S_M)\frac{p}{l} = (100 - 76{,}7).\frac{40}{60{,}5} = 15{,}4\,\%$									
3. Topitura 1 500°C	3	2,7	3,3	2,1	4,3	15,4	—	0,7	0,48	0,8
4. Topitura 1 500°C	19,2	17,4	21,9	13,4	28,1	100	—	0,7	0,48	0,8
5. Faze solide 1 500°C	$= 100 - 15{,}4 = 84{,}6\,\%$									
6. Faze solide 1 500°C	—	2,6	3,4	—	78,6	84,6	76,7	—	—	
7. Faze solide 1 500°C	—	3,1	4	—	92,9	100	76,7	—	—	

8. Faze solide 1 500°C

Periclas $= 78{,}6 - (0{,}39.2{,}6 + 0{,}25.3{,}4) = 76{,}7\,\%$

Spineli

MA $= 1{,}39.2{,}6 = 3{,}6\,\%$

MF $= 1{,}25.3{,}4 = 4{,}3\,\%$

$84{,}6\,\%$

Fază lichidă 1 500°C $15{,}4\,\%$

$100{,}0\,\%$

Sp_x respectiv Sl_x dacă linia $p_x l_x$ intersectează una din laturile triunghiului în punctul S. Valoarea $S_{M(P)}$ care se introduce în formulele (1') şi (2') este dată de gradul de suprasaturare de magnezie S_M, calculat după formula (3).

Compoziţia fazei lichide şi compoziţia mineralelor fazelor solide care stau în echilibru la t_x^0 se deduc ca şi la cazul expus la punctul 5.3. Un exemplu aplicat de calcul a compoziţiei fazelor lichidă şi solide în echilibru la temperatura 1500°C, plecînd de la o refractară magnezită de compoziţie oxidică cunoscută este prezentat în tabela 4.

7. ROLUL FAZEI LICHIDE ASUPRA PROPRIETĂŢILOR LA TEMPERATURI ÎNALTE ALE REFRACTARELOR MAGNEZITE

În general, la refractare s-a dat o mică importanţă prezenţei fazei lichide la temperatura de ardere, sau la temperatura de serviciu a materialului. Proprietăţile esenţiale ale refractarelor, ca refractaritatea, înmuierea sub sarcină, porozitatea, rezistenţele mecanice, elasticitatea, şocul termic, dilataţia etc., sînt proprietăţi care prezintă interes la temperatură înaltă şi nu la cea ordinară. La aceste temperaturi înalte, faza lichidă este prezentă în material şi ea are un rol important asupra acestor proprietăţi. Proprietăţile care se cer refractarelor, cît şi tehnica de ardere, impune un acord just al compoziţiei maselor în aşa fel, ca la temperaturile ridicate să se atingă un raport just între fazele solide şi cea lichidă.

În cele precedente s-a arătat că în sistemul $MgO - MA - MF - M_2S - C_2S$ procesul de formarea fazei lichide, legat de relaţiile de echilibru termic, este determinat de configuraţia izotermelor în diagrama $(MA + MF) - M_2S - C_2S$ (fig. 5). Pe bază teoretică rezultă că refractarele magnezitice trebuie să se situeze astfel, încît proiecţia lor conică pe planul $(MA + MF) - M_2S - C_2S$ să ocolească zona depresionară cu izoterme de temperatură joasă.

Plecînd de la aceste consideraţii, pentru a acoperi, pe cît se poate, întregul domeniu al refractarelor magnezitice, au fost preparate experimental următoarele 4 serii de probe, ţinîndu-se seama pe cît posibil de limitele de compoziţie a refractarelor uzuale.

Masele sintetizate sînt arătate prin puncte în diagrama tetraedrică (fig. 6) a sistemului $MgO - (MA - MF) - M_2S - C_2S$. Ele se situează după cum urmează:

Planul I cuprinde refractarele magnezite normale din seria I şi refractarele dolomit-magnezite din seria IV,

Planul II cuprinde refractarele spinel-magnezite din seria II,

Planul III cuprinde refractarele forsterit-magnezite din seria III. Compoziția chimică a probelor este dată în tabelele care urmează, fiind exprimată prin modulii propuși de noi și anume :

Seria I-magnezite $S_M = 83$

M_{Si}	M_{Ca} / M_{Al}	0,1	0,3	0,6	1,0	1,2
0,4	0,3	I*a*1	I*b*1	I*c*1	I*d*1	I*e*1
	0,8	I*a*2	I*b*2	I*c*2	I*d*2	I*e*2
0,7	0,3	I*a*3	I*b*3	I*c*3	I*d*3	—
	0,8	I*a*4	I*b*4	I*c*4	I*d*4	—
1	0,3	I*a*5	I*b*5	I*c*5	—	—
	0,8	I*a*6	I*b*6	I*c*6	—	—

Seria II-spinel magnezite $S_M = 73$

M_{Si}	M_{Ca} / M_{Al}	0,3	0,6	1	1,3	1,6
0,15	0,3	II*a*1	II*b*1	II*c*1	II*d*1	II*e*1
	0,8	II*a*2	II*b*2	II*c*2	II*d*2	II*e*2
	1,5	II*a*3	II*b*3	II*c*3	II*d*3	II*e*3
0,3	0,3	II*a*4	II*b*4	II*c*4	—	—
	0,8	II*a*5	II*b*5	o*Ic*5	—	—
	1,5	II*a*6	II*b*6	II*c*6	—	—

Seria III-forsterit-magnezite $S_M = 60$

M_{Si}	M_{Ca} / M_{Al}	0,1	0,3	0,5
1,5	0,3	III*a*1	III*b*1	III*c*1
	0,8	III*a*2	III*b*2	III*c*2
3	0,3	III*a*3	III*b*3	III*c*3
	0,8	III*a*4	III*b*4	III*c*4
6	0,3	III*a*5	III*b*5	III*c*5
	0,8	III*a*6	III*b*6	III*c*6

Seria IV-dolomit magnezite $S_M = 83$

M_{Si}	M_{Ca} / M_{Al}	1,4	1,6	1,8
2	0,8	IV*a*1	IV*b*1	IV*c*1
4	0,8	IV*a*2	IV*b*2	IV*c*2
6	0,8	IV*a*3	IV*b*3	IV*c*3

Pentru sinteza probelor au fost folosiți oxizi puri, la finețea sitei 0,09 (4 900 ochiuri/cm²). Au fost presate cuburi cu latura 1,4 cm în matrițe de oțel, la presiunea 250 kg/cm². Pentru ca cuburile să fie confecționate în exact aceleași condiții, amestecul pulverulent a fost umezit cu exact 10% apă, după care, pentru fiecare cub în parte, amestecul pulverulent a fost cîntărit înainte de presare. În felul acesta s-au obținut cuburi cu același volum, aceeași greutate, aceeași finețe, presate la aceeași presiune, așa ca determinările constantelor fizice efectuate, să fie independente de factorii fizici ai procesului de fasonare. Cuburile uscate au fost arse la 1550°C, temperatura maximă de ardere fiind ținută constant timp de 4 ore.

7.1. Conținutul de fază lichidă

Cantitatea de fază lichidă a probelor la 1550°C a fost stabilită după metoda mai sus arătată.

Reprezentarea grafică a probelor cercetate, situate în sistemul MgO — MA — MF — M_2S — C_2S (fig. 6) în planele I, II și III s-a

făcut prin proiectarea conică pe planul bazal (MA + MF) — M_2S — C_2S, cu ajutorul coordonatelor modulare M_{Ca}/M_{Si}. S-a preferat să se adopte reprezentarea în diagramă rectangulară M_{Ca}/M_{Si}, construită la scară față de diagrama triunghiulară (fig. 7). Se are în vedere că planele I, II,

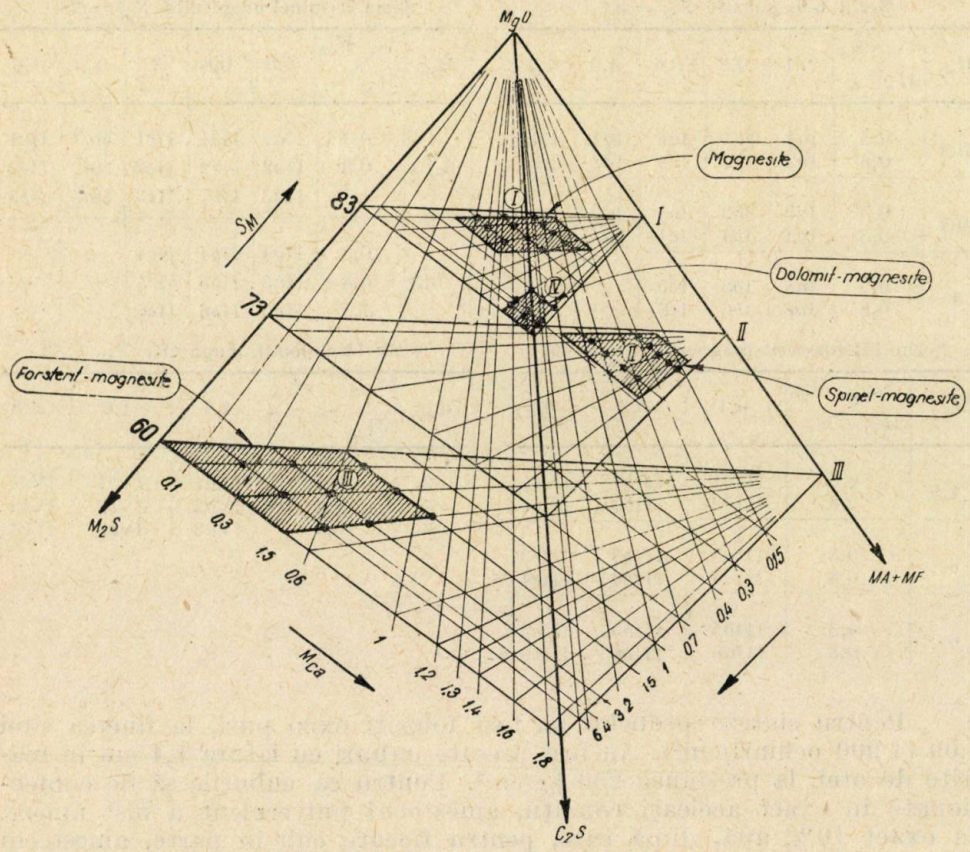


Fig. 6. — Situarea probelor de refractare cercetate în sistemul MgO—(MA+MF)—M_2S—C_2S.

III din tetraedru sînt la nivele diferite și anume $S_M = 83$, respectiv $S_M = 73$, respectiv $S_M = 60$; în consecință pe diagramele M_{Ca}/M_{Si} sînt figurate porțiunile din planele respective care cuprind probele cercetate.

În diagrama M_{Ca}/M_{Si} (fig. 7) sînt prezentate curbele de egal conținut de fază lichidă la 1550°C, și anume familii de curbe pentru valori limită ale M_{Al}. Curbele au configurație distinctă în fiecare din cîmpurile în care se găsesc refractarele magnezite-normale, spinel-magnezite, forsterit-magnezite și dolomit-magnezite. Variația conținutului de fază

lichidă la diferitele tipuri de refractare magnezite față de compoziția modulară este deosebită, și anume :

— *refractarele magnezite normale* : M_{Ca} și M_{Si} sînt factorii principali care condiționează conținutul de fază lichidă la temperaturi ridicate,

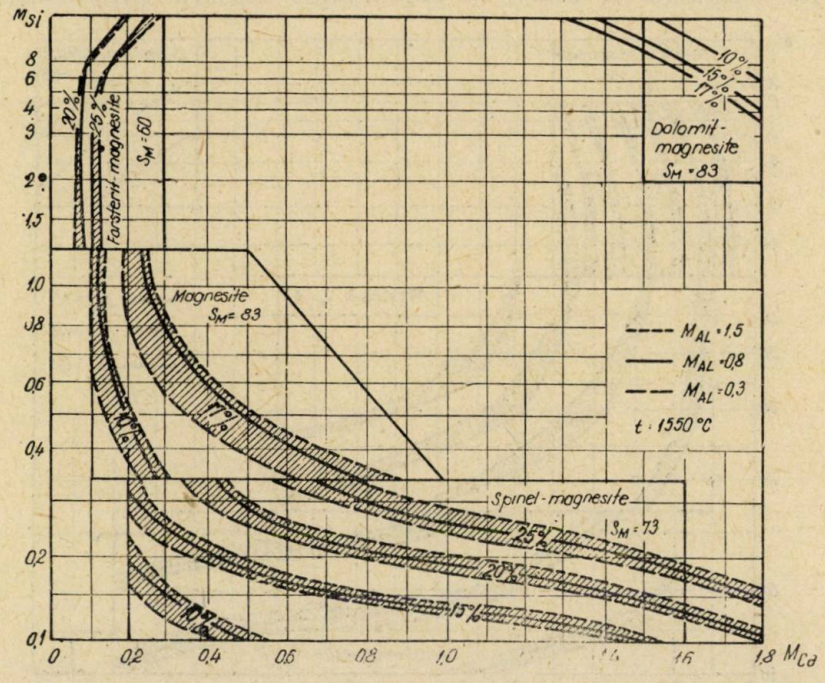


Fig. 7. — Conținutul de fază lichidă a refractarelor magnezite la 1 550°C.

și anume : conținutul de fază lichidă este cu atît mai mic, cu cît M_{Ca} și M_{Si} au valori mai mici ; conținutul de fază lichidă variază puțin sensibil cu variația M_{Al} ;

— *refractarele spinel-magnezite* : M_{Si} este factorul principal care condiționează conținutul de fază lichidă, și anume : conținutul de fază lichidă scade sensibil cu cît M_{Si} are valori mai mici ; crește puțin sensibil cu creșterea valorii M_{Ca} în limitele 0,2—1,6 ; este puțin sensibil cu variația M_{Al} ;

— *refractarele forsterit-magnezite* : M_{Ca} este factorul esențial care condiționează conținutul de fază lichidă la temperaturi ridicate, și anume : conținutul de fază lichidă scade sensibil cu cît M_{Ca} are valori mai mici ; este aproape complet insensibil la variația M_{Si} ;

— *refractarele dolomit-magnezite* : conținutul de fază lichidă scade cu cît M_{Ca} și M_{Si} au valori mai mari ; de asemenea scade cu cît M_{Al} are valori mai mari.

7.2. Corelația între proprietățile la ardere și compoziția modulară a refractarelor magnezite

Dintre proprietățile la ardere a refractarelor magnezitice au fost urmărite contracția la ardere și porozitatea. Variația proprietăților în

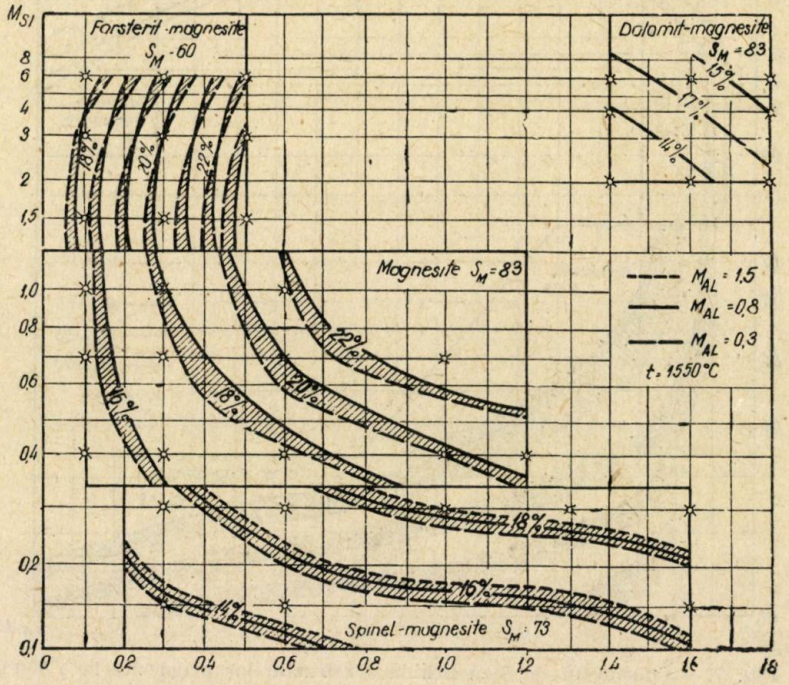


Fig. 8. — Contracția la ardere a refractarelor magnezite la 1550°C.

raport cu compoziția modulară este redată în diagrame, în care pe abscisă este indicată valoarea M_{Ca} și pe ordonată valoarea M_{Si}; diagramele cuprind familii de curbe de egală proprietate între limite ale M_{Al}, cînd suprasaturarea de MgO este constantă (S_M = const). Proprietățile la ardere sînt în general rezultanta sumei a doi factori, și anume : apariția fazei lichide și recristalizarea periclasului ; în cele ce urmează, se prezintă în diagrame proprietățile la ardere numai ca rezultat al primului factor, întrucît la fiecare din seriile de probe conținutul de periclas se menține constant (S_M = const).

Contracția la ardere. S-a determinat contracția la 1550°C. Rezultatele sînt redate în diagrama din figura 8 prin familii de curbe de egală contracție.

Porozitatea la ardere. Porozitatea a fost determinată cu un porozimetru cu mercur, măsurîndu-se cantitatea de aer destins din porii probelor, cu ajutorul unui tub manometric. Rezultatele sînt redate în diagrama din figura 9 prin familii de curbe de egală porozitate.

Din diagrame se vede că contracția la ardere și porozitatea variază, față de compoziția modulară a probelor, în mod diferit, pentru fiecare din clasele de refractare magnezite și anume :

— *refractarele magnezite normale* : contracția este cu atît mai mică și porozitatea este cu atît mai mare, cu cît M_{Ca} și M_{Si} au valori mai mici ;

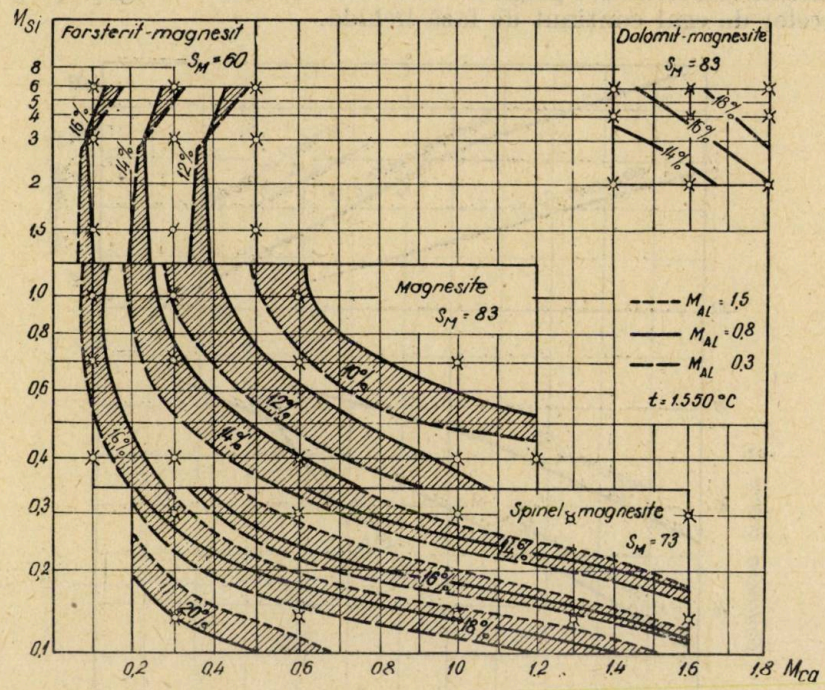


Fig. 9. — Porozitatea la ardere a refractarelor magnezite la 1 550°C.

variația acestor proprietăți este în mică măsură influențată de variația valorii M_{Al} ;

— *refractarele spinel-magnezite* : M_{Si} este factorul principal care condiționează aceste proprietăți și anume : contracția este cu atît mai mică și porozitatea cu atît mai mare, cu cît M_{Si} are valoare mai mică ; variația acestor proprietăți este insensibil influențată de variația valorii M_{Ca} în limitele 0,2—1,6 și de asemenea de variația valorii M_{Al} ;

— *refractarele forsterit-magnezite* : M_{Ca} este factorul principal care condiționează aceste proprietăți, și anume : contracția este cu atît mai mică și porozitatea cu atît mai mare, cu cît M_{Ca} are valoare mai mică ; variația acestor proprietăți nu este aproape de loc influențată de variația valorii M_{Si} ;

— *refractarele dolomit-magnezite* : contracția este cu atît mai mică și porozitatea cu atît mai mare, cu cît M_{Ca} și M_{Si} au valori mai mari ; de asemenea cînd M_{Al} are valoare mai mare.

7.3. Corelaţia între proprietăţile de ardere şi conţinutul de fază lichidă la temperaturi înalte

Pentru a se stabili corelarea între proprietăţile la ardere şi conţinutul de fază lichidă la temperatura de ardere, se vor compara diagramele de conţinut de fază lichidă, şi cele de contracţie şi porozitate (fig. 7,8 şi 9). Se constată paralelismul pregnant al alurei curbelor de egale proprietăţi şi al celor de egal conţinut de fază lichidă.

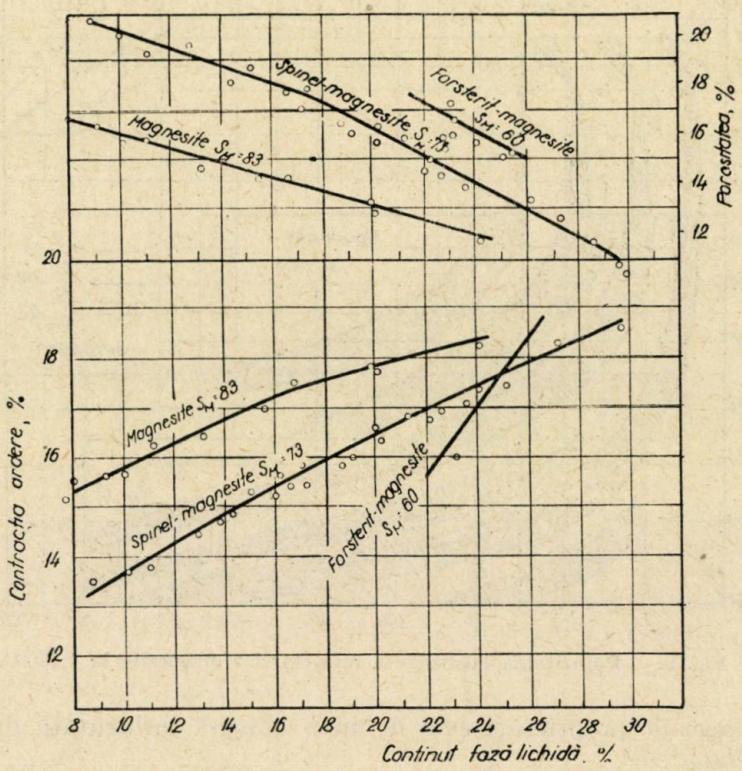


Fig. 10. — Proprietăţile refractarelor magnezite în funcţie de conţinutul fazei lichide.

Unele abateri arată că faza lichidă influenţează proprietăţile nu numai prin conţinutul procentual, dar şi prin proprietăţile calitative ale fazei lichide, printre care, viscozitatea joacă un rol important. Este de înţeles că o cantitate mai mică de fază lichidă mai fluidă, are aceeaşi influenţă asupra proprietăţilor, ca o cantitate mai mare de fază lichidă mai vîscoasă.

Dacă se consideră separat fiecare dintre cele 4 serii de probe, se constată o bună corelaţie între conţinutul de fază lichidă şi proprietatea la ardere. Dacă însă se caută să se stabilească corelarea proprietăţilor refractarelor cu acelaşi conţinut de fază lichidă din toate cele 4 serii, atunci aceasta apare mai dificilă la prima vedere. Această constatare

arată că proprietatea nu este determinată numai de conținutul de fază lichidă care apare în echilibru termic, ci și de fazele solide care stau în echilibru. În primul rînd periclasul, joacă un rol important; la cele 4 clase de refractare conținutul de periclas este diferit, și cristalizează în condiții diferite : la unele clase de refractare în prezența spinelilor și feritului de magneziu, la alte clase în prezența forsteritului sau ortosilicaților de calciu și magneziu. Condițiile de concreștere a cristalelor de periclas sînt diferite, mai ales cunoscînd efectele mineralizante, datorită relațiilor de izomorfie în special cu feritul de magneziu.

Diagrama figurii 10 redă o sinteză a tuturor rezultatelor. Se constată o corelație directă între proprietate și conținutul de fază lichidă pentru fiecare clasă din seriile de probe. Apar pe diagramă cîte 3 grupe de curbe liniare pentru fiecare din cele 3 serii de refractare : magnezite normale, spinel-magnezite și forsterit-magnezite. Aceasta arată că proprietățile la ardere sînt determinate nu numai de conținutul de fază lichidă dar de asemenea de procesul de mineralizare a fazelor solide, și în primul rînd al periclasului. În ansamblu, proprietatea P a unei refractare magnezite este o funcție de cantitatea de fază lichidă, de viscozitatea fazei lichide, de mineralizarea fazelor solide :

$P = f.$ (conținut $\text{liq}_{t_x^0}$, viscozitatea $\text{liq}_{t_x^0}$ mineralizarea periclasului).

Datele prezentate arată că cantitatea și calitatea fazei lichide, care apare în echilibru termic la temperatura de ardere sînt factori principali privind proprietățile produselor finite. De aceea este indicat ca la alegerea rețetelor de fabricație să se ia în considerație nu numai compoziția oxidică a amestecului făinii brute, dar și conținutul de fază lichidă. S-a arătat că există mai multe compoziții, care duc la același conținut de fază lichidă și aceleași proprietăți ale produsului finit; astfel se poate stabili în mod rațional limitele în care se poate admite variația compoziției, fără să se dezavantajeze calitatea produsului.

CONCLUZII

a) În lucrarea de față s-au stabilit echilibrele termice fazale ale sistemului MgO — MA — M_2S — C_2S. S-a cercetat suprafața limită cuaternară a acestui sistem pe care se desfășoară procesele echilibrului termic, alcătuindu-se diagrama proiecției conice cu izoterme ale acesteia. Aceasta a permis stabilirea relațiilor exacte care dau cantitățile fazelor lichide și solide în echilibru la temperaturi ridicate.

b) În sistemul de 5 componenți MgO — MA — MF — M_2S — C_2S s-au cercetat izotermele subsistemului MA — MF — M_2S — C_2S, stabilind relații aproximative, cu eroare practic neglijabilă, care dau cantitățile fazelor lichidă și solidă în echilibru la temperaturi ridicate.

c) Refractarele magnezite au fost încadrate în sistemele MgO — MA — M_2S — C_2S respectiv MgO — MA — MF — M_2S — C_2S, făcîndu-se aplicații cantitative privind echilibrele termice fazale.

d) S-a stabilit corelația între cantitatea de fază lichidă, dedusă din relațiile de echilibru termic, și proprietățile refractarelor magnezite, spinel-magnezite, forsterit-magnezite și dolomit-magnezite. Există o proporționalitate directă între proprietățile la ardere și conținutul de fază lichidă. S-a stabilit că proprietățile refractarelor sînt funcție nu numai de conținutul de fază lichidă, dar și de cel al fazelor solide, în echilibru cu aceasta, și în primul rînd de mineralizarea periclasului.

Primită la redacție la data de 1 iunie 1961.

ТЕРМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ $MgO-MgO\cdot Al_2O_3-(MgO\cdot Fe_2O_3)-2MgO\cdot SiO_2-2CaO\cdot SiO_2$ С ПРИМЕНЕНИЕМ К МЕХАНИЗМУ РЕАКЦИЙ МАГНЕЗИТНЫХ ОГНЕУПОРОВ

РЕЗЮМЕ

Определяются фазовые термические равновесия четверной системы $MgO-MA-M_2S-C_2S$, причем изучается предельная четверная поверхность. Выведена диаграмма конической проекции предельной поверхности, при помощи которой можно установить количество жидких и твердых фаз в равновесии при высоких температурах. В системе из 5 составляющих $MgO-MA-MF-M_2S-C_2S$ изучаются изотермы подсистемы $MA-MF-M_2S-C_2S$, причем устанавливаются соотношения, дающие количества жидкой и твердых фаз в равновесии при высоких температурах.

Выбрана модульная, применяемая к магнезитным огнеупорам, система, позволяющая выполнение расчета фазового равновесия по тройной диаграмме. Магнезитные, спинель-магнезитные, форстерит-магнезитные и доломит-магнезитные огнеупоры были включены в вышеуказанные системы, причем были произведены количественные применения по фазовому термическому равновесию.

Определено соотношение между количеством жидкой фазы, выведенным из соотношений фазового термического равновесия, и свойствами магнезитных огнеупоров, причем установлена прямая пропорциональность между этими свойствами и количеством жидкой фазы. Установлено также, что свойства магнезитных огнеупоров при высокой температуре зависят не только от содержания жидкой фазы, но и от содержания твердых, находящихся в равновесии с ней фаз и, в первую очередь, от минерализации периклаза.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Фазовые подсистемы магнезитных и доломитных огнеупоров в системе $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

Рис. 2. — Модульные координаты S_M, M_{Si}, M_{Ca} в системе $MgO-CaO-R_2O_3-SiO_2$; *1* — магнезитные огнеупоры, *2* — спинель-магнезиты, *3* — форстерит — маг-

незиты, *4* — форстериты, *5* — хром магнезиты, *6* — хромиты, *7* — спинельные огнеупоры.

Рис. 3. — Термические равновесия системы $MgO-MA-M_2S-C_2S$.

Рис. 4. — Предельная четверная поверхность системы $MgO-MA-M_2S-C_2S$ в конической проекции на основную плоскость $MA-M_2S-C_2S$; —— изотермы. o—o—o—кривые уровни S_M (жид.) %.

Рис. 5. — Изотермы плавления псевдосистемы $(MA+MF)-M_2S-C_2S$.

Рис. 6. — Расположение образцов исследованных огнеупоров в системе $MgO-(MA+MF)-M_2S-C_2S$.

Рис. 7. — Содержание жидкой фазы в магнезитных огнеупорах при 1550°C

Рис. 8. — Контракция при обжиге магнезитных огнеупоров при 1550° C

Рис. 9. — Пористость при обжиге магнезитных огнеупоров при 1550°C.

Рис. 10. — Свойства магнезитных огнеупоров в зависимости от содержания жидкой фазы.

ÉQUILIBRES THERMIQUES DU SYSTÈME $MgO - MgO\cdot Al_2O_3 - (MgO\cdot Fe_2O_3) - 2\,MgO\cdot SiO_2 - 2\,CaO\cdot SiO_2$ AVEC DES APPLICATIONS AU MÉCANISME DES RÉACTIONS DES RÉFRACTAIRES MAGNÉSITIQUES

RÉSUMÉ

L'auteur a établi les équilibres thermiques des phases du système quaternaire $MgO - MA - M_2S - C_2S$ en étudiant la surface quaternaire limite sur laquelle se développe le processus des équilibres thermiques. Il a tracé le diagramme de la projection conique de la surface limite, à l'aide duquel on peut établir les quantités des phases liquide et solide en équilibre aux températures élevées. Dans le système à 5 composantes $MgO - MA - MF - M_2S - C_2S$, il a étudié les isothermes du sous-système $MA - MF - M_2S - C_2S$, et établi des relations qui donnent les quantités de phases liquide et solide en équilibre aux températures élevées.

Il a choisi un système modulaire, applicable aux réfractaires magnésitiques et permettant de calculer l'équilibre des phases en utilisant un diagramme ternaire. Les réfractaires magnésitiques, magnésite-spinelliques, magnésite-forstéritiques et magnésite-dolomitiques ont été encadrés dans les systèmes indiqués ci-dessus et on a fait des applications quantitatives au sujet des équilibres thermiques phasaux.

L'auteur a établi la corrélation entre la quantité de phase liquide — déduite des relations d'équilibre thermique phasal — et les propriétés des réfractaires magnésitiques, et il a constaté une proportionnalité directe entre ces propriétés et la quantité de phase liquide. Il a également établi que, aux températures élevées, les propriétés des réfractaires magnésitiques dépendent non seulement du contenu de la phase liquide mais aussi de celui des phases solides en équilibre avec celle-ci, et en premier lieu de la minéralisation du périclase.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Sous-systèmes phasaux des réfractaires magnésitiques et dolomitiques du système $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

Fig. 2. — Coordonnées modulaires S_M, M_{Si}, M_{Ca} du système $MgO-CaO-R_2O_3-SiO_2$. *1* — produits réfractaires magnésitiques ; *2* — magnésite-spinelliques ; *3* — magnésite-forstéritiques ; *4* — forstéritiques ; *5* — chromo-magnésitiques ; *6* — chromitiques ; *7* — produits réfractaires spinelliques.

Fig. 3. — Equilibres thermiques du système $MgO-MA-M_2S-C_2S$.

Fig. 4. — Surface limite quaternaire du système $MgO-MA-M_2S-C_2S$ projetée coniquement sur le plan basal $MA-M_2S-C_2S$.

——— isothermes,

—o—o—o— courbes de niveau S_M (liq.) %.

Fig. 5. — Isothermes de fusion du pseudo-système $(MA+MF)-M_2S-C_2S$.

Fig. 6. — Emplacement des échantillons de produits réfractaires examinés, dans le système $MgO-(MA+MF)-M_2S-C_2S$.

Fig. 7. — Contenu de phase liquide des produits réfractaires magnésitiques à 1 550°C.

Fig. 8. — Contraction après cuisson à 1 550°C des produits réfractaires magnésitiques.

Fig. 9. — Porosité après cuisson à 1 550°C des produits réfractaires magnésitiques.

Fig. 10. — Propriétés des produits réfractaires magnésitiques en fonction de leur contenu en phase liquide.

BIBLIOGRAFIE

1. S. SOLACOLU Berichte der Deutschen Keramischen Ges., 141 (1957) ; Studii şi cercetări de metalurgie, 165 (1960) ; Revue Roumaine de Métallurgie, 301 (1960) ; Refractories Journal, 34 (1961).
2. R. MC CAFFERY, J. DESTERLE, Jarb. Amer. Iron and Steel Instit., 285 (1924), Amer. Inst. Mining Metall., 19 (1927).
3. E. JAENNECKE, N. Jahrb. f. Mineralogie, 296 (1935).
4. H. MC MURDIE, H. INSLEY, J. Res. Bur. Stand., 471 (1936) ; 179 (1938).
5. W. C. HANSEN, J. Res. Bur. Stand, 55 (1930).
6. E. F. OSBORN, J. SCHAIRER, J. Amer. Sci., 715 (1941) ; 751 (1942).
7. E. F. OSBORN, D. TAIT, Bull. Amer. Ceram. Soc., 128 (1950).
8. T. W. PARKER, Symp. London, 485 (1952).
9. R. NURSE. N. STUTTERHEIM, J. Iron and Steel Instit., 165 (1950).
10. E. F. OSBORN, R. C. DE VRIES, K. G. GEE, H. M. KRANER, Journ. Metals, 3 (1954).
11. A. T. PRINCE, Bull. Amer. Ceram. Soc., 128 (1951) ; 402 (1954).
12. J. W. GREIG, Amer. J. Sci., 1—44 (1927).
13. E. F. OSBORN, J. Amer. Ceram. Soc., 322 (1943).
14. R. W. RICKER, E. F. OSBORN, Bull. Amer. Ceram. Soc., 106 (1952) ; 133 (1954).
15. H. E. SCHWIETE, H. zur STRASSEN, 1114 (1935), Zement, 511 (1934). Tonid. Ztg.
16. M. A. SWEYZE, Amer. J. Sci., 70 (1946).
17. G. R. RIGBY, H. M. RICHARDSON, F. BALL, Trans. of the British Ceram. Soc., 313 (1947).
18. А. С. Береснюй, Журн. Прикладной Химии СССР, 717 (1948).
19. C. BOOTH, Trans. of the British Ceram. Soc., 58 (1950).

CU PRIVIRE LA UTILIZAREA GAZULUI METAN ÎN PROCESELE DE REDUCERE A METALELOR

III. REDUCEREA OXIDULUI DE PLUMB CU AJUTORUL GAZULUI METAN

DE

ALEXANDRU LUPU şi LAURA GRIGORIU

În nota I şi a II-a [1], [2] s-a arătat că gazul metan poate constitui un reducător activ al metalelor şi produsele rezultate prin disocierea sa ($CH_4 = C + 2H_2$) intervin în proces ca reducători activi regenerînd oxidul de carbon şi hidrogenul [1], [2]

$$C + CO_2 = 2CO$$

$$C + H_2O = CO + H_2$$

La reducerea oxidului de zinc în afară de procesul reducerii, datorită proprietăţilor zincului ($T_f = 907°C$), mai intervine problema condensării vaporilor de zinc şi a reoxidării lor. La reducerea metalelor cu temperatura de fierbere mult mai ridicată ca temperatura la care are loc reducerea, această problemă neexistînd, condiţiile de lucru sînt mult mai uşoare.

Astfel, aşa cum s-a mai arătat, mulţi cercetători au studiat reducerea oxizilor de fier [3], [4], [5], [6] cu ajutorul gazului metan rezultînd fier care în condiţiile de lucru se reoxida foarte puţin datorită formării de CO_2 şi H_2O.

La reducerea zincului cu carbon solid în procedeele clasice spre deosebire de reducerea fierului unde este suficient să existe 1—5% CO în amestecul de $CO + CO_2$, este necesar menţinerea unui raport ridicat în favoarea oxidului de carbon $\left(\frac{CO}{CO_2} = 1\,000 \div 3\,000\right)$ sau o temperatură ridicată a procesului şi condensarea zincului cu ploaie de zinc topit (retorte verticale cu $\frac{CO}{CO_2} = 50$ [7]) sau condensarea cu ploaie de plumb topit

(procedeul de la Avonmouth cu $\frac{CO}{CO_2} = \frac{25}{12}$ şi concentraţia vaporilor de zinc în gaze de numai 5%).

Reducerea oxidului de plumb cu ajutorul gazului metan a fost mai puţin cercetată în comparaţie cu reducerea oxizilor de fier sau de zinc.

Oxidul de plumb în comparaţie cu oxidul de fier şi de zinc are o serie de proprietăţi fizice şi chimice diferite, ceea ce face ca şi comportarea sa să fie diferită în cursul reducerii sale (8—21).

Tabela 1

	Temp. topire °C	Temp. fierbere °C	ΔH_{298} kcal/mol	ΔF_{298} kcal/mol	S cal/mol/g
PbO	885	1470	—52,4	—45,106	16,2
FeO	1371	—	—63,5	—66,550	14,2
Fe_3O_4	1597	—	—268	—65,620	35
ZnO	2000	—	—83,4	—90,694	10,4

Proprietăţile oxidului de plumb în comparaţie cu a celorlalţi oxizi se poate vedea şi din diagrama tensiunilor de disociere a oxizilor (fig. 1), din diagrama comparativă a curbelor de reducere a oxizilor cu CO (fig. 2) şi a curbelor de echilibru a reacţiei lui Belle Boudoire cu curbele de echilibru de reducere a oxizilor de fier, zinc şi de plumb (fig. 3).

Astfel din figura 1 se vede că oxidul de plumb se poate disocia mult mai uşor decît oxizii de fier, Fe_3O_4 şi FeO oxizi la care se ajunge prin disocierea Fe_2O_3 (oxidul feric are tensiunea de disociere mai mare ca a oxidului de plumb însă prin disocierea sa nu se ajunge decît la Fe_3O_4 care este mai stabil decît PbO). Astfel valorile log P_{O_2} pentru aceşti oxizi la 700, 900, 1 100, 1 300, 1 500°C sînt trecute în tabela 2.

Tabela 2

	log P_{O_2} pentru			
T°C	Fe_3O_4	FeO	ZnO	PbO
700	—22	—21,5	—23,5	—15,5
900	—15	—17	—18	—10,5
1100	—10,5	—13	—13	— 7,5
1300	— 7,5	—10	— 8,5	— 5
1500	— 5	—8	— 6	— 3

Din diagrama din figura 3 se vede că reducerea cu CO este posibilă pentru zinc şi fier numai la temperaturi ridicate la un exces de cocs pentru

a exista un raport CO/CO_2 ridicat iar pentru plumb la temperaturi mult mai joase.

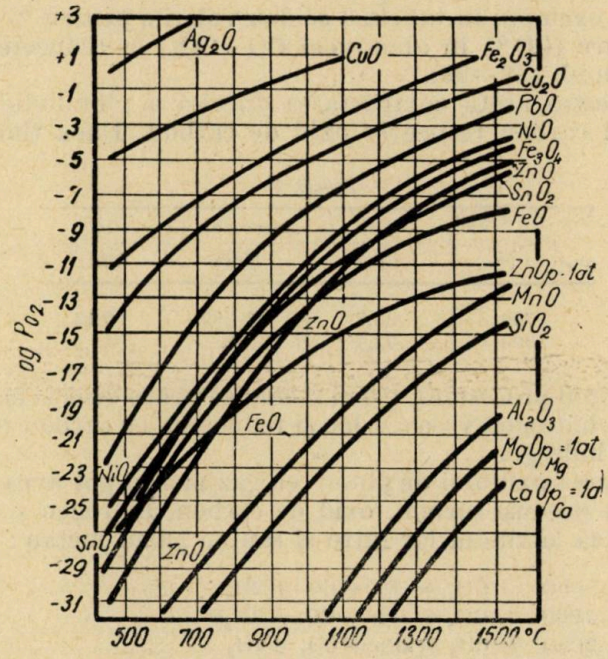


Fig. 1. — Tensiunea de disociere a oxizilor.

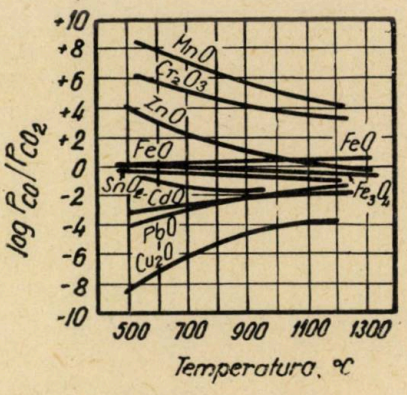


Fig. 2. — Curbele de echilibru de reducere a oxizilor cu CO.

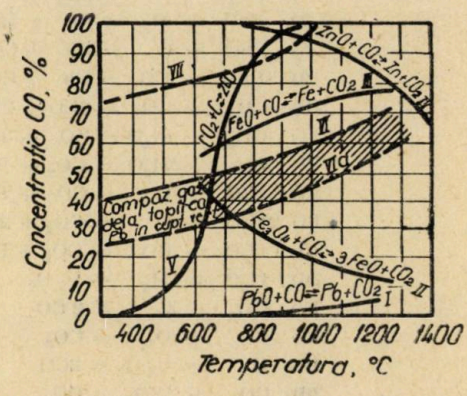


Fig. 3. — Curbele de echilibru a reacției Belle Boudoire cu curbele de echilibru de reducere a oxizilor de fier, zinc, plumb.

Din diagrama compoziției gazelor de la cuptoarele de topire a plumbului (fig. 3) se vede că reducerea oxidului de plumb se poate produce

încă de la temperaturi joase, nefiind necesare concentraţii mari de oxid de carbon în raport cu bioxidul de carbon; la temperaturi joase sutimi sau zecimi de procent iar la temperaturi mai mari de 1 000°C de 3—5% CO.

Astfel ca exemplu în tabela 3 se dau valorile pentru % CO în condiţiile de echilibru (CO% în amestecul $CO+CO_2$) la reducerea oxizilor de fier, zinc şi plumb (22—26).

Toate acestea arată comportarea diferită a plumbului în procesele de reducere cu carbon respectiv oxid de carbon. Dacă ţinem seama de

Tabela 3

Oxizi / T°C	% CO în amestecul $CO + CO_2$		
	FeO	ZnO	PbO
700	38,7	97—99	0,13
1000	71,1	70	4

faptul că în timpul procesului, gazul metan se poate disocia în mari proporţii în carbon şi hidrogen va avea loc şi reducerea cu carbon respectiv oxid de carbon şi hidrogen

La reducerea oxidului de plumb cu gaz metan pot avea loc reacţii în care rezultă ca produşi carbon, oxid de carbon, hidrogen şi apă, produşi care reacţionează la rîndul lor între ei sau cu gazul metan:

1) $PbO + CH_4 = Pb + CO + 2H_2$
2) $3PbO + CH_4 = 3Pb + CO + 2H_2O$
3) $2PbO + CH_4 = 2Pb + CO_2 + 2H_2$
4) $4PbO + CH_4 = 4Pb + CO_2 + 2H_2O$
5) $2PbO + CH_4 = 2Pb + C + 2H_2O$
6) $CH_4 = C + 2H_2$
7) $PbO + H_2 = Pb + H_2O$
8) $PbO + C = Pb + CO$
9) $PbO + CO = Pb + CO_2$
10) $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$
11) $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$
12) $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$
13) $H_2O + C = CO + H_2$
14) $2H_2O + C = CO_2 + 2H_2$
15) $H_2O + CO = CO_2 + H_2$
16) $H_2O = H_2 + {}^1/_2\, O_2$
17) $CO_2 + C = 2\,CO$
18) $C + O_2 = CO_2$
19) $C + {}^1/_2\, O_2 = 2CO$
20) $CO + {}^1/_2 O_2 = CO_2$

Ţinînd seama de multitudinea reacţiilor posibile se poate vedea uşor ce complex este procesul reducerii cu gaz metan şi motivul pentru care în lucrările efectuate ulterior ne-am bazat mai puţin pe analiza gazelor rezultate şi mai mult pe analiza fazică a plumbului.

Reacțiile pot avea loc în diferitele părți ale spațiului de reducere în mod diferit în funcție de temperatură iar produsele dintr-o parte a cuptorului trecînd peste altă parte a materialului încă neredus să dea naștere la reacții diferite de cele ce s-au produs în prima parte, astfel că în produsele gazoase să nu fie numai componenții rezultați într-un anumit moment dat ci și în altele ce au succedat acestuia.

Cele 20 de reacții posibile atunci cînd oxidul de plumb se află în prezența gazului metan, se pot clasifica în mai multe grupe :

— prima grupă —reacțiile 1—5 de reducere a oxidului cu gaz metan,

— a doua grupă — reacțiile 7—9 de reducere a oxidului cu H_2, C și CO,

— a treia grupă—reacțiile 10—12 dintre gazul metan cu CO sau H_2O,

— a patra grupă — reacțiile 13—20 dintre apă, carbon, oxid de carbon, bioxid de carbon și oxigen.

Din acestea se vor analiza mai mult grupa întîi și a doua de reducere a oxidului de plumb. Celelalte reacții din grupa a treia și a patra s-au discutat într-un articol publicat [1]. Vom rezuma concluziile referitoare la aceste reacții discutate și existente în literatura de specialitate.

Reacțiile 11), 12) cunoscute în procesele de conversie a gazului metan sînt posibile de la circa 900°K ($\Delta F_{900} = 0$) cunoscîndu-se faptul că după reacția 11) are loc reacția 15)

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

și la temperaturi mai joase (500°C) se produce reacția 17) de convertire a CO la CO_2.

Important este și faptul că analizînd condițiile în care se vor desfășura și reacțiile

$$6)\quad CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$$
$$17)\quad 2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$$
$$13)\quad CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$$

se constată că la 600°C carbonul nu se poate separa după ce metanul a reacționat în proporții de 55%, gradul de conversie a metanului fiind de ~70% iar la 800°C de 90—99%. Deci la toate temperaturile și pentru orice exces de vapori de apă $\Delta F > 0$ deci cele două reacții (17 și 13) nu sînt posibile de la stînga spre dreapta ci numai invers. Excesul de carbon poate deplasa puternic reacțiile de mai sus în partea stîngă ducînd deci la dispariția CO_2 și H_2O [25].

Reacția 10) este posibilă de la temperaturi de 1050°K

T°K	873	973	1173	1273	1373	1473
ΔF_T°	+ 9 240	+ 4 040	6 330	−11 470	−16 210	−21 050

Modul în care au loc reacțiile 13), 15) și 17) (de la dreapta la stînga și nu invers) favorizează existența unui mediu bogat în CO și H_2 respectiv reducerea oxidului de plumb.

A. N. Volski chiar accentuează aceasta : „se poate trage concluzia că la temperaturi mai mari de 1 000°C vaporii de apă într-o măsură foarte

accentuată reacționează cu carbonul solid, aproape total avînd loc trecerea la H_2 și CO, la temperatură mai ridicată de 1 000°C bioxidul de carbon recționează cu carbonul trecînd aproape complet în CO'' [22].

Reacția lui Hahn ca și reacțiile gazului de apă de asemenea are loc cu precădere la temperaturi ridicate.

Reacția 16) de disociere a apei nu are loc la presiune atmosferică decît la temperaturi foarte ridicate (la 1432°C≃1%).

Reacția Belle Boudoire și reacțiile 18), 19). — 20) de arderea carbonului și formare a oxidului sau bioxidului de carbon sînt bine cunoscute și sînt posibile la temperaturi joase.

REACȚIILE DE REDUCEREA PLUMBULUI CU GAZ METAN

Folosind datele existente în literatura de specialitate [23] — [26] referitoare la căldurile specifice, entropii și căldurile de formare ale componenților reacțiilor s-au stabilit ecuațiile și s-au calculat energiile libere ale reacțiilor 1) —5) și 7)—9).

Pentru reacția 1): $PbO + CH_4 = Pb + CO + 2H_2$

$$\Delta F^{\circ}_{T(298-600°K)} = 40.707 - 10,96\ T \ln T + 6,45.10^{-3} T^2 - 0,175.10^5 T^{-1} + 6,27\ T,$$

$$\Delta F^{\circ}_{T(600-1158°K)} = 41.211 + 18,08\ T - 13,08\ T \ln T + 7,99.10^{-3}\ T^2 - 0,175.10^5\ T^{-1}.$$

T°K	523	600	773	1150
ΔF°_T	+9855	+4819	+6920	−33800

Pentru reacția 2): $3PbO + CH_4 = 3Pb + CO + 2H_2O$

$$\Delta F^{\circ}_{T(298-600\ K)} = 31395 - 5,22\ T \ln T + 8,28.10^{-3}\ T^2 - 0,26.10^5\ T^1 - 59,04\ T$$

$$\Delta F^{\circ}_{T\ (600-1158\ K)} = 33087 - 24,222\ T - 11,58\ T \ln T + 13,38.10^{-3}\ T^2 - 0,26.10^5\ T^{-1}.$$

T°K	523	600	773	1150
ΔF°_T	−14295	−21054	−36880	−71031

Pentru reacția 3): $2PbO + CH_4 = 2Pb + CO_2 + 2H_2$

$$\Delta F^{\circ}_{T\ (298-600°K)} = 25824 - 11,30\ T \ln T + 7,9.10^{-3}\ T^2 + 0,79.10^5\ T^{-1} + 5,08\ T,$$

$$\Delta F^{\circ}_{T\ (600-1158°K)} = 26681 + 26,72\ T - 15,54\ T \ln T + 10,97.10^{-3}\ T^2 - 0,79.10^5\ T^{-1}.$$

T°K	523	600	773	1150
ΔF^{0}_T	−7557	−13015	−25721	−54269

Pentru reacția 4): $4PbO + CH_4 = 4Pb + CO_2 + 2H_2O$

$$\Delta F^{\circ}_{T\,(298-600^{\circ}K)} = 15208 - 5{,}56\ T \ln T + 10{,}72.10^{-3}\ T^2 + 0{,}71.10^5\ T^{-1} - 48{,}15\ T,$$

$$\Delta F^{\circ}_{T\,(600-1158^{\circ}K)} = 17831 - 6{,}42\ T - 6{,}84\ T \ln T + 15{,}8.10^{-3}\ T^2 - 0{,}71.10^5 . T^{-1}.$$

T°K	523	600	773	1150
ΔF°_T	−31590	−38341	−54480	−84842

Pentru reacția 5): $2PbO + CH_4 = 2Pb + C + 2HO$

$$\Delta F^{\circ}_{T\,(298-600^{\circ}K)} = 4718 - 5{,}95\ T \ln T + 6{,}82.10^{-3}\ T^2 + 0{,}74.10^5\ T - 7{,}95\ T,$$

$$\Delta F^{\circ}_{T\,(600-1158^{\circ}K)} = 4427 + 18{,}63\ T - 38{,}19\ T \ln T + 9{,}79.10^{-3}\ T^2 + 0{,}74.10^5\ T^{-1}.$$

T°K	523	600	773	1150
ΔF°_T	−17757	−21419	−29020	−45766

În figura 4 se dau grafic valorile energiilor libere ale reacțiilor de reducere a oxidului de plumb cu CH_4 și cu C, CO și H_2.

Ecuațiile energiilor libere pentru reacțiile 7), 8), 9) au fost calculate folosind aceleași date din K u b a c e v s k i și E v a n s (citat în [2], [6]).

Pentru reacția 7): $PbO + H_2 = Pb + H_2O$

$$\Delta F^{\circ}_{(298-600^{\circ}K)} = -5016 + 2{,}82\ T \ln T + 1{,}16.10^{-3}\ T^2 - 0{,}04.10^5 . T^{-1} - 32{,}37 . T,$$

$$\Delta F^{\circ}_{(600-1158^{\circ}K)} = -4512 - 21{,}23 . T - 0{,}8\ T \ln T + 2{,}9.10^{-3},\ T^2 - 0{,}04 . 10^5 . T^{-1}.$$

T°K	523	600	773	1150
ΔF°_T	−12237	−12989	−15002	−18739

Pentru reacția 8): $PbO + CO = Pb + CO_2$

$$\Delta F^{\circ}_{T\,(298-600)} = -16574 - 0{,}78\ T \ln T + 0{,}00145 . T^2 + 0{,}965.10^5 . T^{-1} - 1{,}25\ T,$$

$$\Delta F^{\circ}_{T(600-1150)} = -16074 + 10{,}40 . T - 2{,}46 .\ T \ln T + 2{,}98 . 10^{-3}\ T^2 + 0{,}965 . 10^5 . T^{-1}.$$

T°K	523	600	773	1150
ΔF°_T	−17607	−17827	−18747	−19994

Pentru reacţia 9): $PbO + C = Pb + CO$

$$\Delta F^{\circ}_{T\,(298-600)} = 25322 + 0{,}73\ T \ln T + 2{,}06.10^{-3}.T^2 + 1.10^5 T - 49{,}53\ T,$$

$$\Delta F^{\circ}_{T\,(600-1158^{\circ}K)} = 25894 - 38{,}71.T - 3{,}29\ T \ln T + 3{,}64.10^{-3}\ T^2 + 1{,}10^5.T^{-1}.$$

T°K	523	600	773	1150
ΔF°_T	+2451	+965	−8897	−24660

Analizînd valorile pentru ΔF şi log Kp (diagrama din fig 4 a şi 4 *b*) pentru reacţiile de mai sus se poate constata următoarele:

Reacţia care poate decurge mai uşor de la temperaturi joase este reacţia 4) în care ca produse finale se află bioxid de carbon şi apă. Dacă ne referim la direcţia curbei se constată că la ~ 525°C are loc intersecţia cu curba reacţiei 2) care are ca produse finale oxid de carbon şi apă. În ordinea următoare este posibilă desfăşurarea reacţiei 3) cu formare de CO_2 şi H_2, reacţiei 5) cu formare de H_2O şi C iar în cele din urmă reacţia 1) cu formare de CO şi H_2.

Un element diferit faţă de reducerea oxidului de fier şi de zinc este faptul că la reducerea oxidului de plumb reacţiile de reducere cu oxid

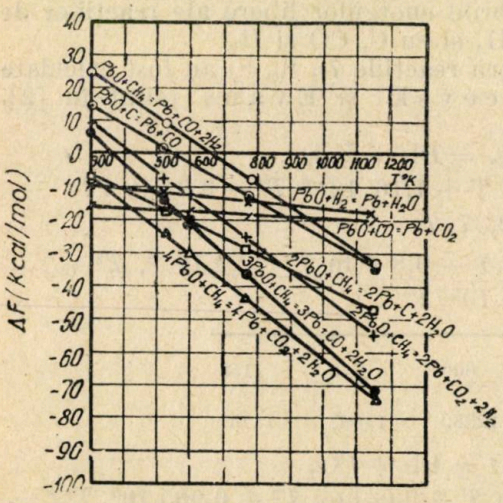


Fig. 4 *a*. — Variaţia energiei libere a reacţiilor de reducere a oxidului de plumb cu CH_4, C, CO, H_2.

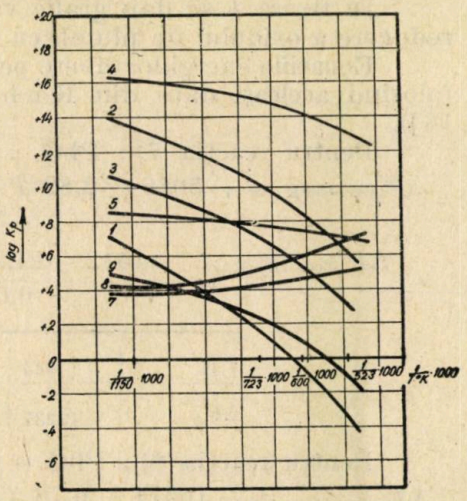


Fig. 4 *b*. — Variaţia log Kp în funcţie de temperatură $\left(\frac{1}{T} . 1\,000\right)$.

de carbon (aici ca şi la fier), hidrogen şi gaz metan cu formare de CO_2 şi H_2O sînt reacţii exoterme.

Analizînd termodinamica reacţiilor de reducere a oxidului de plumb cu C, H_2 şi CO posibile ca urmare a disocierii gazului metan se constată

că reacția cea mai activă este aceea a reducerii cu oxid de carbon. Reducerea cu hidrogen este și ea posibilă la temperaturi joase iar cea de reducere cu carbon solid de la circa 550°C devenind mai activă la temperaturi mai mari de 1 000°K. Deci chiar în cazul disocierii gazului metan reducerea poate avea loc pe seama produselor rezultate.

Calculînd căldurile de reacție și energiile libere ale reacțiilor de reducere pentru oxidul de fier (Fe_3O_4) oxidul de zinc și de plumb (tabelele 4 și 5) raportînd valorile la 1 kg metal se poate constata că la reducerea oxidului de plumb va fi nevoie de adus din afară cea mai mică cantitate de căldură iar pentru reducerea zincului și fierului se consumă o cantitate de căldură de un ordin de mărime destul de apropiat. Trebuie

Tabela 4

H_{298} (kcal/kg metal)

Reducător	Fe_3O_4	ZnO	PbO
C	+0,9	−0,9	−0,1
CO	−0,01	−0,3	−0,02
H_2	+0,24	+0,4	−0,03
CH_4	1,3*) 0,7**) 0,56***)	1,3*) 0,66**) 0,59***)	+0,2*) +0,03**) −0,019.***)

Tabela 5

F_{298} (în kcal/mol și kcal/kg metal)

Reducător	Fe_3O_4		ZnO		PbO	
	Kcal/mol	Kcal/kg	Kcal/mol	Kcal/kg	Kcal/mol	Kcal/kg
C	113	0,9	43,4	0,66	11,87	0,05
CO	−1,7	0,01	55	0,084	−16,36	−0,08
H_2	28	0,11	22	0,34	− 9,56	−0,047
CH_4	163*) 79,4**) 54***)	1*) 5**) 0,3***)	34,2*)	0,8*)	+34,28*) + 5,2**) −12,14***)	0,17*) 0,008**) 0,015***)

*) cînd rezultă ca produse ale reacției $CO+2H_2$
**) " " " " " " $CO+2H_2O$
***) " " " " " " CO_2+2H_2O

de menționat faptul că reducerea cu CO este exotermă la orice temperatură și reagenții trebuie aduși numai la temperatura de reacție pentru ca ea să continue singură.

În calculele ce se efectuau anterior de diferiți autori nu se ținea seamă de aspectul ce-l capătă reacțiile de reducere la temperatură ridicată și nu se calcula energia liberă a reacțiilor.

Or, intervenția entropiei la diferite temperaturi în calculul energiei poate modifica puternic imaginea dată de calculul căldurilor de reacție. Astfel în ecuația de calcul a energiei libere :

$$\Delta F^{\circ}_{T} = \Delta H - T\Delta S,$$

ușor se vede cum valorile mari ale entropiei pentru apă :

$S = 45{,}13$ cal (pentru 1 mol CH_4 rezultă — 2 mol H_2O și 1 mol bioxid de carbon cu $S = 51{,}08$ cal) la temperaturi mai ridicate influențează puternic valoarea energiei libere a reacțiilor.

Reducerea oxidului de plumb cu gaz metan (reacțiile 2)—5) ca și cu CO și H_2 fiind exotermă la toate temperaturile este deci ușor de realizat. Pentru ca reacțiile să aibă loc trebuie numai ca reagenții să fie aduși la temperatura de reacție, ceea ce ținînd seama de valoarea constantelor de echilibru și a concentrațiilor mici de CO și H_2 în gaze la echilibru se poate realiza ușor atît în cuptorul vertical cît și cel rotativ. O problemă importantă este aceea a regenerării carbonului (oxidului de carbon) și a hidrogenului din gazele rezultate.

Prezența carbonului incandescent produs al disocierii metanului la temperaturi ridicate chiar în porii materialului pare însă că rezolvă această problemă nemaifiind necesară o cantitate în plus de gaz care să fie arsă. Trebuie de văzut în ce măsură într-un agregat industrial acest lucru este reproductibil.

LUCRĂRI EXPERIMENTALE

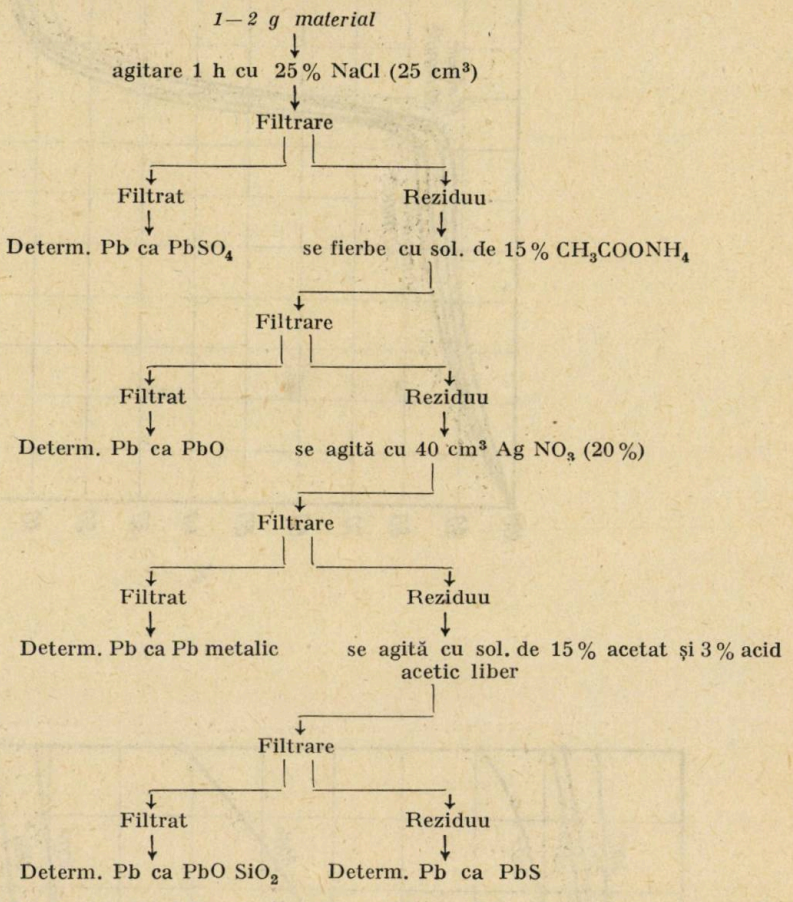
a) *Reducerea cu gaz metan a PbO.* Curbele de echilibru deși importante în aprecierea fenomenelor la o anumită compoziție a gazului și pentru determinarea minimului de gaz absolut necesar pentru reducere, au dezavantajul că nu țin seama de factorul timp, factor de cea mai mare importanță practică. Pentru a stabili influența timpului și a temperaturii asupra procesului de reducere cu gaz metan și a condițiilor optime de realizare în practică a procedeului s-au făcut o serie de încercări pe probe de PbO (litargă) și de concentrate plumboase prăjite.

Experiențele s-au făcut într-un cuptor electric tubular cu rezistență din sîrmă Ni—Cr. Diametrul tubului de porțelan era de 40 mm și lungimea sa — 450 mm. Tubul a fost închis la ambele capete cu dopuri de cauciuc prin care trecea într-o parte tubul de protecție pentru termocuplu Pt—Rh —Pt și tubul de aducțiune pentru gaz, iar în cealaltă parte tubul de evacuarea gazelor.

Nacela cu proba era introdusă în cuptor la temperatura stabilită pentru experiență. După scurgerea timpului stabilit proba era scoasă și introdusă foarte repede într-un exicator sub vid pentru a evita eventualele oxidări. După răcire proba era supusă analizei chimice pentru a determina conținutul de plumb total și analizei fazice pentru determinarea plumbului

ca PbO şi Pb metalic la litargă; PbO, $PbSO_4$, PbS, $PbSiO_2$, Pb metalic la concentrate. Probele au fost cîntărite înainte şi după efectuarea experienţei.

Schema analizei fazice este următoarea :



Materialul a fost iniţial fin mojarat (— 200 ochiuri) pentru a avea la fiecare experienţă o probă de aceeaşi granulaţie (prin aceasta ne-am îndepărtat de condiţiile din practică şi s-ar putea considera că reducerea este mai rapidă, datorită suprafeţelor mari de contact, însă deoarece gazul trece pe deasupra materialului, nu putem considera că ne-am găsi în condiţiile optime pentru reducere).

În cazul reducerii litargei experienţele au fost executate la 300, 500, 700, 750, 800, 900 şi 1 000°C, durata lor fiind de 10, 20, 30, 40, 50 şi 60 minute.

Viteza gazului a fost constantă şi egală cu 8 l/h.

Experienţele s-au executat pe probe de 5 g fiecare.

Rezultatele obţinute la reducerea litargei cu gaz metan sînt arătate în figurile 5 şi 6.

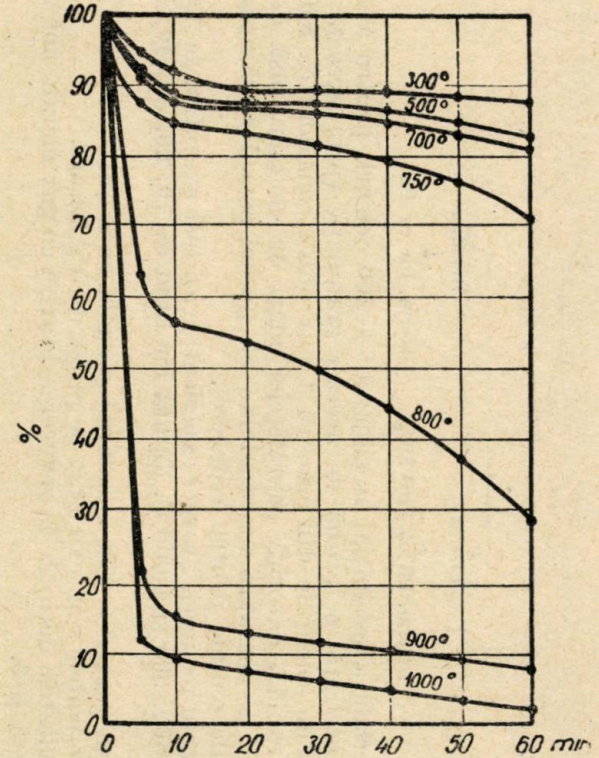


Fig. 5. — Influența duratei asupra reducerii PbO cu CH_4 la diferite temperaturi.

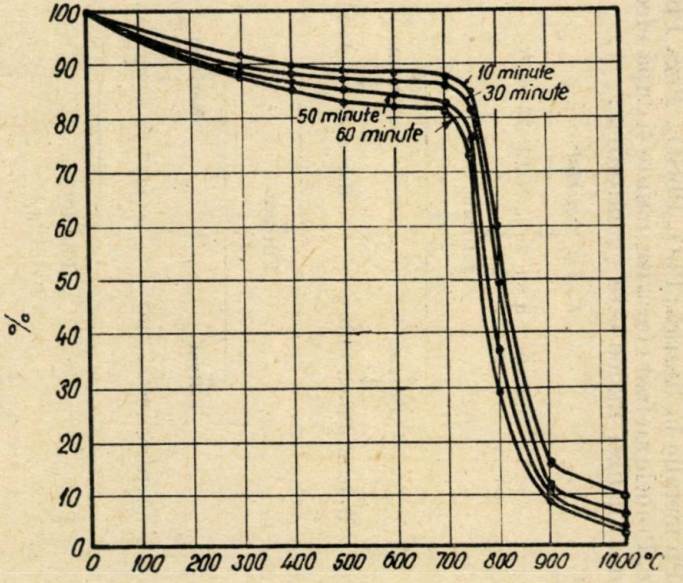


Fig. 6. — Influența temperaturii asupra reducerii PbO cu CH_4 la diferite intervale de timp.

Din rezultatele obținute se pot trage următoarele concluzii :

La temperaturi cuprinse între 300 și 700°C reducerea PbO decurge încet, gradul de reducere este mic indiferent de durata procesului. Viteza procesului de reducere este mai mare pînă la 500°, constatîndu-se o micșorare a ei pentru intervalul de temperaturi 500—700°C.

La temperaturile mici se poate presupune că reducerea are loc mai ales cu ajutorul gazului metan. Formarea plumbului metalic a cărei temperatură de topire este mică va conduce între 500—700°C la oarecare sinterizare a materialului și deci la micșorarea vitezei de difuzie a gazului. Viteza de reducere fiind mică va fi puternic influențată de variația vitezei de difuzie a gazului și ea va scădea o dată cu aceasta.

Peste 700°C se observă o creștere puternică a vitezei de reducere mai accentuată în intervalul 750—800°C și un grad de reducere mare. La 800°C s-a obținut o accentuată depunere de cărbune praf fin nu numai la suprafața materialului ci și în straturile interioare. Acest cărbune în stare fin dispersă a împiedicat sinterizarea materialului permițînd un bun contact al gazelor cu proba și o viteză de difuzie a lui, mare.

Între 800—1 000°C gradul de reducere este mai mare decît cel corespunzător la temperaturi sub 800°C viteza procesului de reducere însă scade : aceasta se observă mai ales la temperaturi între 900—1 000°C.

În acest interval de temperaturi nu se poate vorbi de o micșorare a vitezei de difuzie a gazelor deoarece materialul se găsește în stare topită, oxidul de plumb avînd temperatura de topire de 885°C iar plumbul de 327°C. Cum însă la aceste temperaturi în primele momente se reduce o mare cantitate de PbO micșorarea vitezei de reducere după primele minute s-ar putea explica prin concentrația mică a unuia din componenții (PbO) amestecului de reacție.

La temperaturi între 300—700°C timpul nu are o influență prea mare asupra gradului de reducere, viteza procesului fiind mică și practic constantă.

Între 750—800°C și mai ales la 800°C durata procesului influențează în mod considerabil desfășurarea procesului, viteza de reducere crescînd cu timpul.

La 900 — 1 000°C în primele 10 minute se reduc 84,71 respectiv 90,83% din plumbul existent inițial ca PbO. În următoarele 50 minute, randamentul de reducere crește foarte puțin (92,15—98,08%).

Viteza procesului de reducere după primele 10 minute este constantă.

La temperaturi peste 700°C cînd disocierea gazului metan este puternică se poate presupune că reducerea oxidului de plumb se realizează cu H_2, CO și C rezultate la disociere sau chiar în cursul proceselor de reducere directă cu gaz metan (reacțiile 1)—5) pag. 454) ceea ce și explică intensitatea procesului.

De altfel, la aceste temperaturi s-au obținut depuneri de negru de fum și picături de apă pe tubul de evacuare a gazelor.

Experiențele de reducere cu gaz metan a litargei au demonstrat valabilitatea procedeului propus.

b) *Reducerea concentratelor plumboase.* Pentru a se stabili influența temperaturii și a timpului asupra procesului de reducere cu gaz metan

a concentratelor plumboase s-au făcut încercări experimentale în aceleaşi condiţii ca la litargă. S-a utilizat un concentrat plumbos prăjit cu următoarea compoziţie chimică :

Pb — 75%	Sb — 0,4 %	SiO — 0,5 %
Cu — 0,3%	Bi — 0,015%	CaO — 0,1 %
Zn — 4,2%	As — 0,05 %	S — 4,45 %
	Fe — 1,8 %	

Analiza fazică iniţială a plumbului este :

PbO — 74,2%	Pb — 1,55%
$PbSO_4$ — 7,5%	PbS — 15,5 %
	$PbSiO_3$ — 1,35%

S-au executat experienţe la temperaturi de 300, 500, 700, 800, 900, 1 000°C şi durata de 10, 20, 30, 40, 50, 60 minute. Debitul gazului metan a fost şi în acest caz de 8 l/h, metodica fiind aceeaşi ca şi la reducerea litargei.

Rezultatele obţinute sînt arătate în figurile 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16.

Din rezultatele experimentale obţinute se pot trage următoarele concluzii :

Reducerea cu gaz metan a concentratelor plumboase este un proces complex în care pe lîngă reducerea oxidului de plumb, mai au loc reduceri de sulfat şi sulfură de plumb, formare de silicaţi de plumb precum şi alte procese la care vor lua parte şi ceilalţi componenţi ai concentratului.

Reducerea oxidului de plumb este mai puţin accentuată decît în cazul litargei ceea ce de altfel era şi de aşteptat.

Caracterul influenţei temperaturii asupra gradului şi vitezei de reducere este acelaşi. Şi aici se observă o micşorare a vitezei procesului de reducere între 300—500°C deşi mai puţin accentuată. Aceasta se datoreşte faptului că pe lîngă reducerea oxidului de plumb are loc şi formarea silicatului de plumb, viteza procesului total deci creşte.

La temperaturi mari micşorarea vitezei de reducere este mai accentuată (încă de la 800°C). Probabil că în acest caz joacă rol nu numai scăderea concentraţiei PbO în şarjă ci şi procesul de sinterizare şi deci micşorarea vitezei de difuzie a gazelor. De altfel acest lucru se constată şi la reducerea sulfatului şi sulfurii de plumb ca şi la procesul de formare al silicatului de plumb.

Sulfatul de plumb se reduce la sulfură la temperaturi între 300 —700°C cu o viteză practic constantă.

La temperaturi joase gradul de reducere a sulfatului de plumb este mic, durata procesului este mare, pe cînd la temperaturi ridicate gradul de reducere maxim este atins în primele 10 minute.

Conţinutul în sulfură de plumb al probei creşte pînă la 700°C datorită reducerii sulfatului de plumb : viteza de reducere a sulfurii de plumb este maximă între 700—800°C dar completa ei reducere nu se obţine la 1 000°C nici după 60 minute. Rezultă deci că pentru reducerea cu gaz metan este

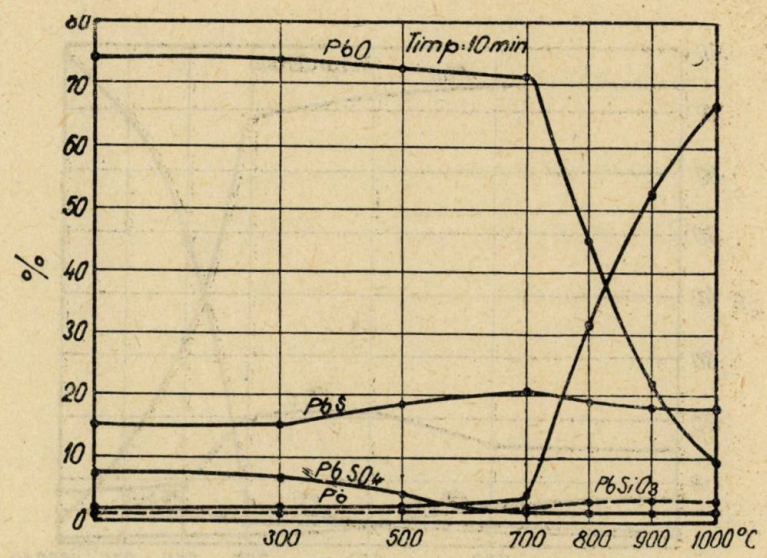


Fig. 7. — Variaţia compuşilor plumbului în procesul reducerii cu CH_4 cu temperatura după 10 minute.

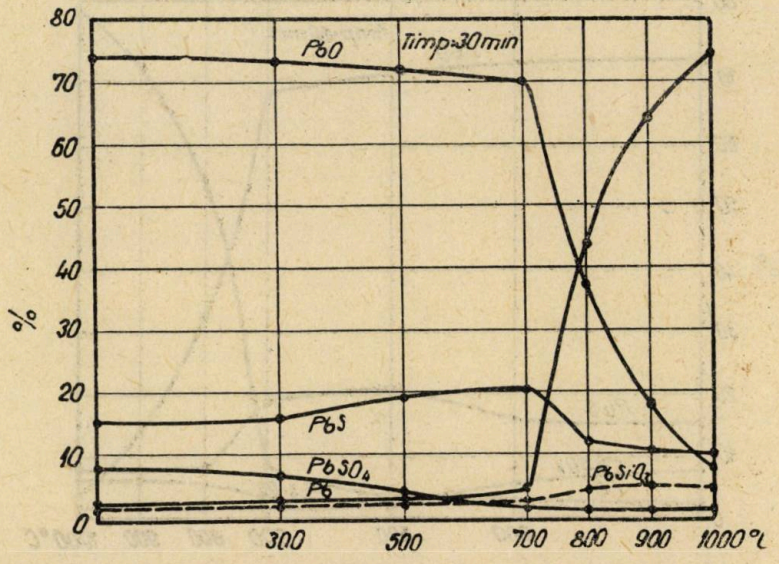


Fig. 8. — Variaţia compuşilor plumbului în procesul reducerii cu CH_4 cu temperatura după 30 minute.

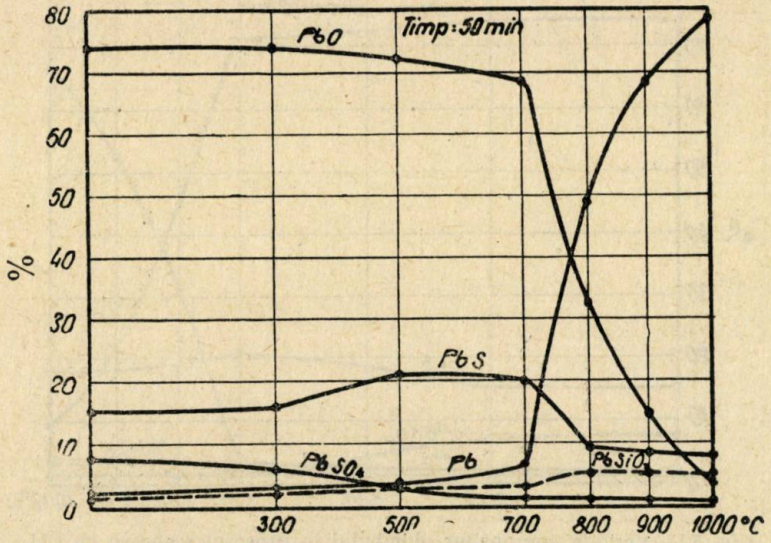


Fig. 9. — Variația compușilor plumbului în procesul reducerii cu CH_4 cu temperatura după 50 minute.

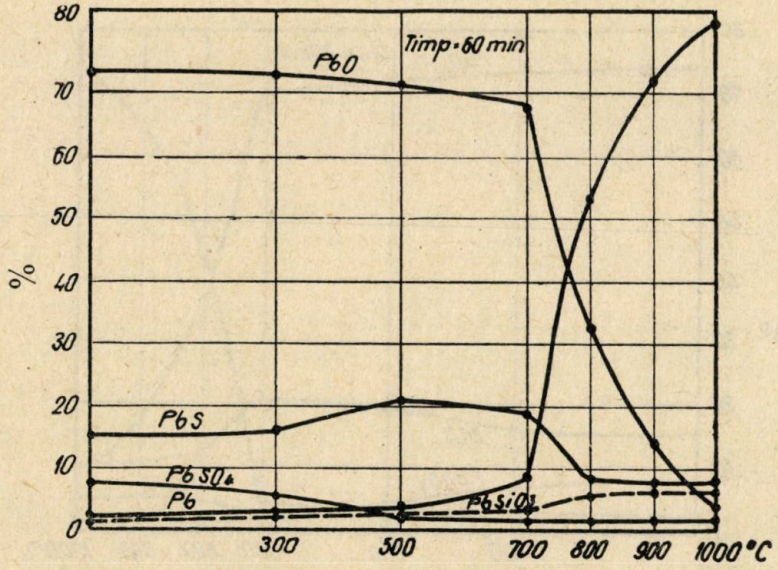


Fig. 10. — Variația compușilor plumbului în procesul reducerii cu CH_4 cu temperatura după 60 minute.

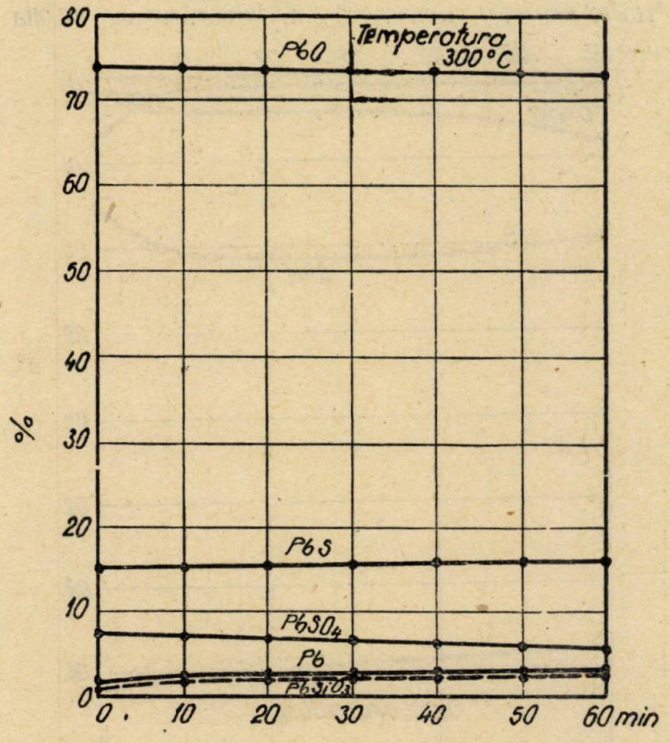


Fig. 11. — Variația compușilor plumbului la reducerea cu CH_4 în funcție de durata procesului la 300°C.

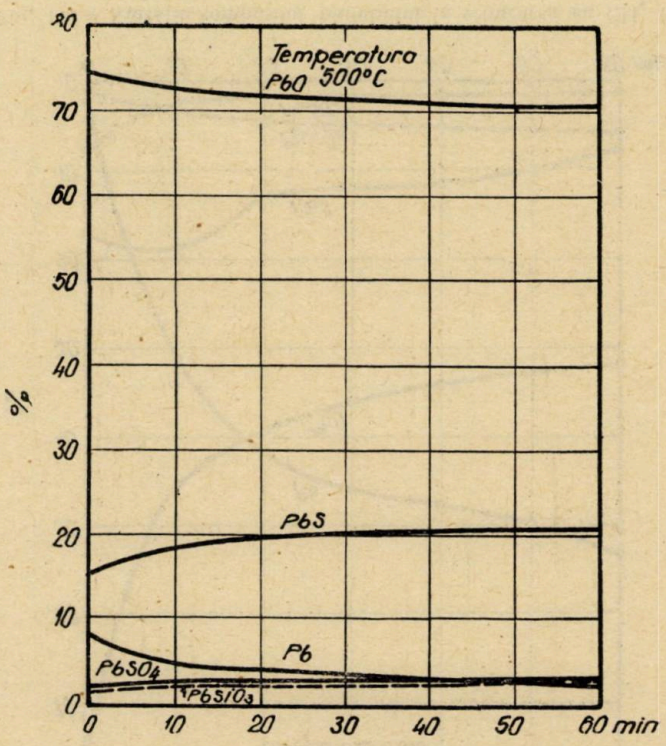


Fig. 12. — Variația compușilor plumbului la reducerea cu CH_4 în funcție de durata procesului la 500°C.

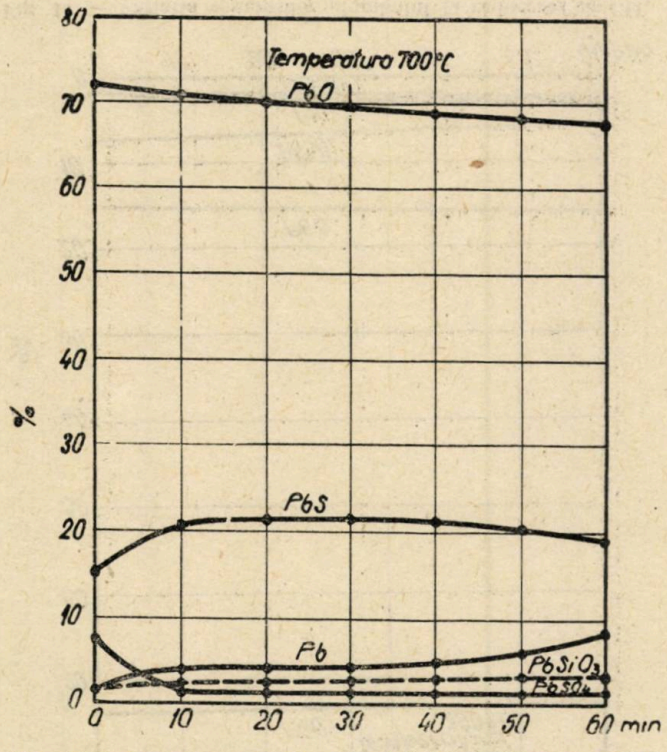


Fig. 13. — Variația compușilor plumbului la reducerea cu CH_4 în funcție de durata procesului la 700°C.

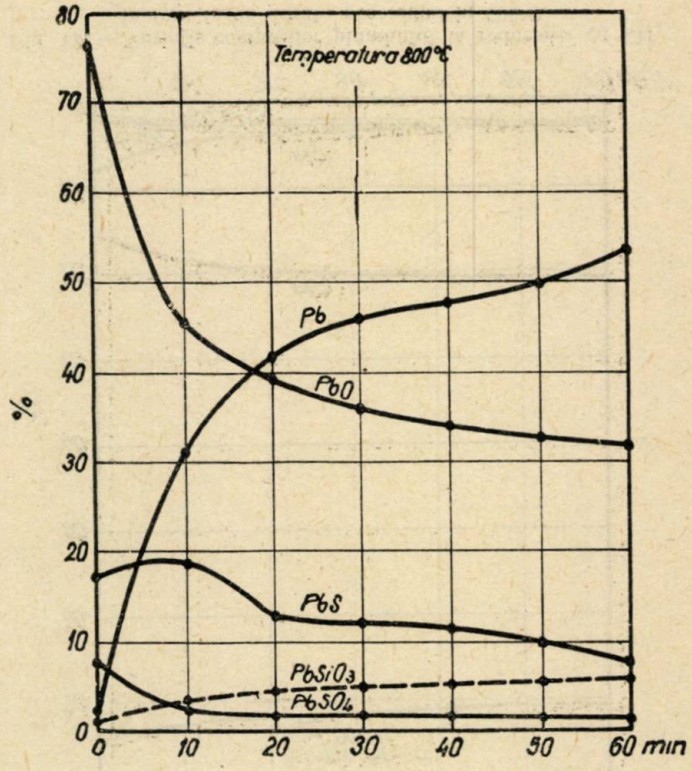


Fig. 14. — Variația compușilor plumbului la reducerea cu CH_4 în funcție de durata procesului la 800°C.

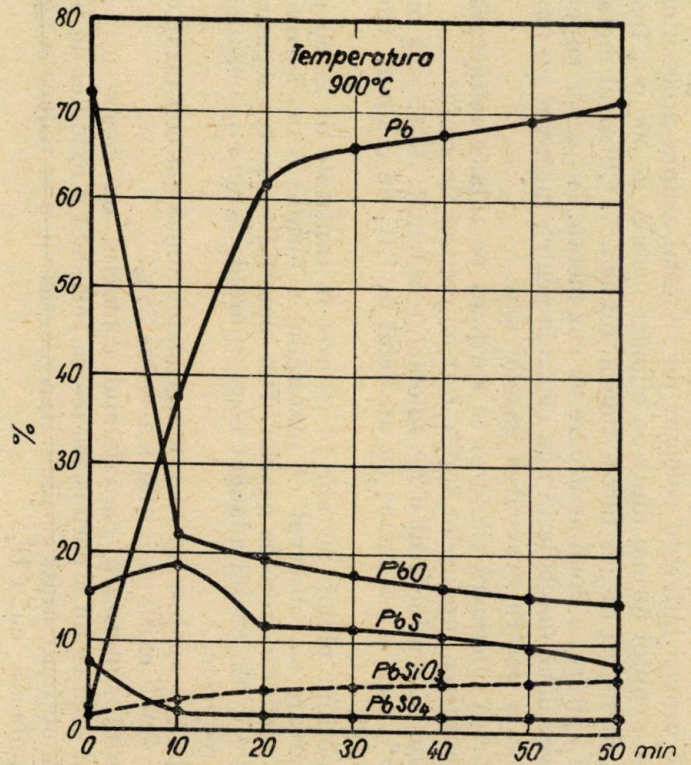


Fig. 15. — Variaţia compuşilor plumbului la reducerea cu CH_4 în funcţie de durata procesului la 900°C.

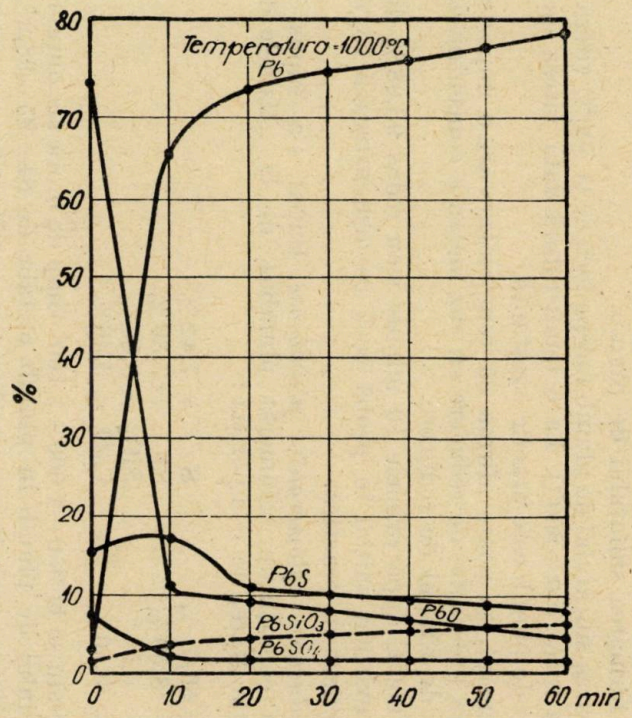


Fig. 16. — Variaţia compuşilor plumbului la reducerea cu CH_4 în funcţie de durata procesului la 1000°C.

nevoie de o prăjire înaintată a concentratelor la temperaturi înalte pentru a se evita formarea sulfatului de plumb.

Formarea silicatului de plumb începe încă de la 300°C viteza maximă fiind atinsă între 700—800°C. La o temperatură dată viteza de formare a silicatului de plumb este practic constantă.

În general, se poate afirma că temperatura are o importanţă mai mare asupra procesului de reducere cu gaz metan a concentratelor plumboase faţă de timpul de reducere.

La 1 000°C după primele 10 minute s-au redus 98,08% din oxidul de plumb existent iniţial în probă ceea ce demonstrează că procedeul poate fi aplicat în practică.

c) *Reducerea aglomeratelor plumboase.* Iniţial s-a supus reducerii în aceleaşi condiţii un aglomerat plumbos, de la „Uzinele de plumb 1 Mai" Baia Mare, de compoziţia :

Pb = 50,6 %	S = 7,42%
Fe = 8,50%	Sb = 2,30%
Cu = 4,56%	SiO_2 = 5,80%
Zn = 3,50%	CaO = 3,60%

Lucrîndu-se la 950—1 000—1 100° timp de o oră s-a obţinut o reducere a oxidului de plumb în plumb metalic de 84—95—98,2%.

Ulterior s-a experimentat reducerea cu CH_4 într-un cuptor vertical pentru a se urmări influenţa coloanei de material asupra procesului. S-a lucrat într-un cuptor format dintr-un cilindru metalic de 500 mm înălţime şi 120 mm diametru dispus într-o zidărie refractară. Cilindrul metalic se încălzea cu ajutorul a două arzătoare cu gaz metan. În partea superioară cilindrul avea două deschideri : una centrală pentru încărcare cu material şi alta laterală pentru evacuarea gazelor arse.

În partea inferioară cilindrul se sprijinea pe zidăria refractară care permitea scurgerea produselor topite într-un creuzet de grafit.

În cilindru s-a încărcat 6 kg aglomerat în bucăţi de 15—25 mm cu adaos de 5% cocs şi s-a lucrat cu un debit de CH_4 de 3 l/min timp de 1 oră la 1 100°.

S-a obţinut plumb metalic în creuzet în cantitate de 2 500 g însă după descărcare s-a observat că materialul a format o masă compactă ce nu mai permitea trecerea gazelor. Din material s-a putut separa după sfărîmare 90% din cocsul adăugat ceea ce arată că nu s-a consumat din el pentru reducere.

Făcîndu-se analiza fazică a materialului rămas s-a constatat că din oxidul de plumb existent iniţial s-a redus 85%.

Datorită sinterizării materialului contactul cu gazele nu a fost satisfăcător ceea ce nu a permis reducerea completă a oxidului de plumb. Rezultatele obţinute arată posibilitatea practică de a se reduce şi aglomeratele plumboase cu CH_4.

Nu s-au mai efectuat alte experienţe urmînd a se trece la experimentarea pe un cuptor industrial de mică capacitate.

Viitoarele noastre încercări vor fi îndreptate spre stabilirea condiţiilor de aplicare pe scară industrială a reducerii cu gaz metan în metalurgia plumbului în special în ceea ce priveşte cuptorul de reducere.

Comunicare prezentată în Sesiunea cadrelor didactice, octombrie 1959.

Institutul politehnic Bucureşti, Laboratorul de metalurgie neferoasă

О ВОЗМОЖИОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАНА В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ В МЕТАЛЛУРГИИ СВИНЦА

III. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ СВИНЦА С ПОМОЩЬЮ ГАЗА МЕТАНА

РЕЗЮМЕ

При исследованиях, проводившихся начиная с 1954 г. по использованию метана в цветной металлургии, изучалось также восстановление окиси свинца при помощи метана.

В выполненной работе излагаются:

1. Термодинамическое изучение реакций восстановления окиси свинца при помощи метана и механизма происходящих при этом реакций сравнительно с процессами, происходящими при восстановлении метаном других окисей (ZnO, Fe_3O_4 и т. д.).

2. Выполнение опытов по восстановлению окиси свинца (PBO) и одного свинцового концентрата, обожженного на заводе им. 1 мая (Бая Маре), причем указывается влияние на развитие процесса следующих факторов: длительности, рабочей температуры и расхода метана.

3. Кинетика процесса, наблюдавшаяся путем фазовых анализов свинцовых соединений Pb, PbO, PbS, $PbSO_4$ и PbO SiO_2.

В выводах указывается, что восстановление окиси свинца сравнительно с восстановлением окиси цинка или железа развивается во много лучших условиях, что позволяет продолжение работы в промышленном масштабе.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Упругость диссоциации окисей.

Рис. 2. — Кривые равновесия восстановления окисей при помощи CO.

Рис. 3. — Кривые равновесия реакции Belle Boudoire с кривыми равновесия восстановления окисей железа, цинка и свинца.

Рис. 4*а*. — Вариация свободной энергии реакций восстановления окиси свинца при помощи CH_4, C, CO, H_2.

Рис. 4*б*. — Вариация log *Kp* в зависимости от температуры $\left(\frac{1}{T} \times 1000\right)$.

Рис. 5. — Влияние продолжительности на восстановление PbO при помощи CH_4 при различных температурах.

Рис. 6. — Влияние температуры на восстановление PbO при помощи CH_4 в различные промежутки времени.

Рис. 7. — Изменение свинцовых соединений в процессе восстановления при помощи CH_4 в зависимости от температуры, после 10 мин.

Рис. 8. — Изменение свинцовых соединений в процессе восстановления при помощи CH_4 в зависимости от температуры, после 30 мин.

Рис. 9. — Изменение свинцовых соединений в процессе восстановления при помощи CH_4 в зависимости от температуры, после 50 мин.

Рис. 10. — Изменение свинцовых соединений в процессе восстановления при помощи CH_4 в зависимости от температуры, после 60 мин.

Рис. 11. — Изменение свинцовых соединений при восстановлении CH_4 в зависимости от продолжительности процесса при 300°C.

Рис. 12. — Изменение свинцовых соединений при восстановлении CH_4 в зависимости от продолжительности процесса при 500°C.

Рис. 13. — Изменение свинцовых соединений при восстановлении CH_4 в зависимости от продолжительности процесса при 700°C.

Рис. 14. — Изменение свинцовых соединений при восстановлении CH_4 в зависимости от продолжительности процесса при 800°C.

Рис. 15. — Изменение свинцовых соединений при восстановлении CH_4 в зависимости от продолжительности процесса при 900°C.

Рис. 16. — Изменение свинцовых соединений при восстановлении CH_4 в зависимости от продолжительности процесса при 1000 °C.

SUR LA POSSIBILITÉ D'UTILISER LE MÉTHANE COMME RÉDUCTEUR DANS LA MÉTALLURGIE DU PLOMB

III. RÉDUCTION DE L'OXYDE DE PLOMB À L'AIDE DU MÉTHANE

RÉSUMÉ

Dans le cadre des recherches effectuées à partir de 1954 au sujet de l'utilisation du méthane dans la métallurgie des métaux non ferreux, les auteurs ont également étudié la réduction de l'oxyde de plomb par le méthane.

Leur travail comprend :

1. L'étude thermodynamique des réactions lors de la réduction de l'oxyde de plomb par le méthane, et le mécanisme des réactions qui y ont lieu, en les comparant aux processus qui se déroulent pendant la réduction d'autres oxydes (ZnO, Fe_3O_4, etc.) par le méthane.

2. Des essais de réduction de l'oxyde de plomb — litharge (PbO) — et d'un concentré plombeux grillé, provenant des «Usines 1er Mai» (Baia Mare), en étudiant l'influence des facteurs suivants sur le processus : durée, température de travail, débit de méthane.

3. L'étude de la cinétique à l'aide d'analyses effectuées sur les phases des composés du plomb : Pb, PbO, PbS, $PbSO_4$, $PbOSiO_2$.

En conclusion, les auteurs montrent que la réduction de l'oxyde de plomb, comparée à celle de l'oxyde de zinc ou de fer, se déroule dans des conditions bien plus favorables, ce qui permettra de continuer les travaux à une échelle industrielle.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Tension de dissociation des oxydes.

Fig. 2. — Courbes d'équilibre de la réduction des oxydes par l'oxyde de carbone.

Fig. 3. — Courbes d'équilibre de la réaction de Belle Boudoire et courbes d'équilibre de la réduction des oxydes de fer, de zinc et de plomb.

Fig. 4 *a*. — Variation de l'énergie libre des réactions de réduction de l'oxyde de plomb par CH_4, C, CO, H_2.

Fig. 4 *b*. — Variation du log *Kp* en fonction de la température $\left(\frac{1}{T} \cdot 1\,000\right)$.

Fig. 5. — Influence de la durée sur la réduction du PbO par le CH_4 à différentes températures.

Fig. 6. — Influence de la température sur la réduction du PbO par le méthane pour différents intervalles de temps.

Fig. 7. — Variation des composés du plomb dans le processus de réduction par le méthane, en fonction de la température, après dix minutes.

Fig. 8. — Variation des composés du plomb dans le processus de réduction par le méthane, en fonction de la température, après 30 minutes.

Fig. 9. — Variation des composés du plomb dans le processus de réduction par le méthane, en fonction de la température, après 50 minutes.

Fig. 10. — Variation des composés du plomb dans le processus de réduction par le méthane, en fonction de la température, après 60 minutes.

Fig. 11. — Variation des composés du plomb pendant la réduction par le méthane, en fonction de la durée du processus à 300°C.

Fig. 12. — Variation des composés du plomb pendant la réduction par le méthane, en fonction de la durée du processus à 500°C.

Fig. 13. — Variation des composés du plomb pendant la réduction par le méthane, en fonction de la durée du processus à 700°C.

Fig. 14. — Variation des composés du plomb pendant la réduction par le méthane, en fonction de la durée du processus à 800°C.

Fig. 15. — Variation des composés du plomb pendant la réduction par le méthane, en fonction de la durée du processus à 900°C.

Fig. 16. — Variation des composés du plomb pendant la réduction par le méthane, en fonction de la durée du processus à 1 000°C.

BIBLIOGRAFIE

1. AL. LUPU, Studii şi cercetări de metalurgie, *4* (1959).
2. — Studii şi cercetări de metalurgie, *1* (1960).
3. D. BRISCAN, O. MAYER, W. EILENDER, Arh. für Eisenhütttenwesen, 357—360 (1930).
4. A. M. SQUIRES, C. A. JOHNSON, A I M E, *16*, 32—49 (1957).
5. P. E. CARANAGH, J. Metals, **10** (*12*), 804—809 (1958).
6. M. J. NOLY, R. A. BLOCKBURN, Iron a. Coal Trades Rev., 177 (4726), 1463—7 (1958).
7. S. W. K. MORGAN, Chem. and Ind., mai 16, 8614, 620 (1959).
8. C. WRIGHT, A. LUFT, J. Chem. Soc., **33**, *1* (1878).
9. F. DOELTZ, GRAMMAN, Met., *4*, 421 (1907).
10. A. L. TEFT, Tr. Ural ind. in-Ta im S. M. Kirova, 45 (1944).
11. W. MOSTOVICI, Met., *4*, 654 (1907).
12. T. KATZ, R. FAIVRE, Bull. Soc. Chim., France, 124 (1949).
13. T. KATZ, Ann. Chim., **5**, 5 (1950).
14. М. М. Лакерник, М. М. Рабичева, Сб. научн. тр. Гинцветмета, 10, *200* (1955).
15. Г. И. Чуфаров Е. П. Татиевская, ЖФХ, Т. X, 4—5 (1937).
16. Т. В. Тветкови, Д. М. Чижиков, Труды ин-та им. Байкова, **II**, 65, 76 (1957) АН СССР.

17. H. JOHN, J. physic. Chem., *33* (1959).
18. A. HEMPTIME, Acad. R. Belge Bull. Sci., **5**, *14*, 8 (1928).
19. O. TAMMAN, P. SWARYKIN, Z. anorg. chem., *170*, 62 (1928).
20. H. WALKER, J. physic. Chem., *33*, 438 (1929).
21. R. SCHLAGDENHAUFFEN, D. PAGEL, Compt. Rend., *128*, 399 (1899).
22. А. Н. ВОЛЬСКИЙ, *Теория металлургических процессов*, ОНТИ, 1935.
23. Ф. М. ЛОСКУТОВ, *Металлургия свинца*. Металлургиздат, Москва, 1956.
24. А. А. БАЙКОВ, Собрание трудов Издат. АН СССР, 556.
25. K. KARAPETIANŢ. *Termodinamica chimică*, Ed. technică Bucureşti, 1957.
26. O. KUBASCHEWSCHI, E. L. L. EVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, London, 1956.
27. Г. Л. ФАЙНБЕРГ, *Анализ руд и цветных металлов*. Металлургиздат, Москва, 1954.

FOLOSIREA IONIȚILOR ÎN HIDROMETALURGIA MOLIBDENULUI

DE

SEVER TĂTARU și DOINA ȘTEFĂNOIU

Faptul că în soluțiile obținute în urma leșierii amoniacale a concentratelor prăjite de molibdenită metalul util se găsește sub forma de anion, iar principalele impurități sub forma de cationi, sugerează o metodă simplă de purificare a acestor soluții cu ajutorul ioniților.

Încercările de laborator, pe soluții obținute în urma leșierii unui concentrat prăjit avînd conținutul indicat în tabela 1, au fost efectuate în următoarele două direcții:

1) Sorbția anionului MoO_4^{2-} pe un anionit, în timp ce elementele însoțitoare Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} neadsorbindu-se erau îndepărtate în afluentul practic epuizat în molibden, și

2) sorbția impurităților pe un cationit.

În acest caz, anionul MoO_4^{2-} rămîne în soluție care practic nu mai conține cationii metalelor însoțitoare, aceștia rămînînd fixați pe cationit.

Pentru adsorbția anionului MoO_4^{2-} au fost încercați anioniții puternic alcalini Amberlite IRA-400 și AMP. Ambii anioniți au arătat indici buni de adsorbție atît în condiții dinamice, prin trecerea soluției de $(NH_4)_2MoO_4$ printr-o coloană conținînd un pat fix de anionit, cît și în condiții statice, prin agitarea soluției împreună cu anionitul într-un reactor. Anioniții au fost folosiți cu contraioni Cl^- și OH^-, eluția făcîndu-se cu NH_4Cl și respectiv NH_4OH. S-a putut astfel determina că în funcție de condițiile alese, capacitatea de adsorbție pentru Amberlite IRA-400 este de 250—320 mg Mo/g rășină uscată la aer.

Concentrația ridicată a molibdenului în soluțiile inițiale, 90—100 g/l, necesită însă o cantitate ridicată de anionit pentru sorbție, deci o creștere a investițiilor legate de achiziționarea ionitului și a volumului utilajului tehnologic.

Tot din cauza conținutului ridicat de molibden în leșia inițială nu se poate atinge un grad mare de îmbogățire în timpul eluției. Creșterea

conţinutului de molibden în eluat de două ori faţă de conţinutul iniţial, ceea ce reprezintă un grad de îmbogăţire infim pentru procedeul respectiv, este adesea nerealizabilă din cauză că la conţinuturi de 180—200 g Mo/l precipită paramolibdatul de amoniu în timpul eluţiei. Ţinînd seama de aceste inconveniente, cît şi de preţul mai ridicat al anioniţilor faţă de cel

Tabela 1

Conţinutul chimic al concentratului prăjit de molibdenită

Denumirea elementului	Conţinut %	Denumirea elementului	Conţinut %
Molibden	54	Fe^{3+}	6,1
Cupru	2,2	Fe^{2+}	0,018
SiO_2	7,8	Sulf total	1,2
Bismut	0,003	WO_3	0,1
Zinc	0,04	Nichel	—

al cationiţilor a fost întreruptă studierea detaliată a sorbţiei molibdenului din soluţii concentrate de molibdat de amoniu pe anioniţi, ea neavînd perspective practice pentru cazul dat. Principial însă molibdenul poate fi separat de impurităţi din soluţiile alcaline cu ajutorul anioniţilor şi procedeul prezintă importanţă practică pentru soluţiile cu conţinut mic de molibden în cazul cărora aspectul economic al problemei este avantajos. Aşa de exemplu, molibdenul poate fi recuperat cu ajutorul anioniţilor din diferite ape reziduale, din soluţiile obţinute în urma leşierii alcaline a concentratelor de cupru conţinînd molibden, a concentratelor necondiţionate de molibdenită etc.

În cadrul celei de-a doua direcţii de experimentare, purificarea soluţiilor cu ajutorul cationiţilor, s-a urmărit în special comportarea cuprului, acesta reprezentînd principala impuritate. Din cauza conţinutului ridicat de cupru soluţiile obţinute în urma leşierii amoniacale aveau culoarea albastru intens dată de complexul cupro-amoniacal $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Celelalte impurităţi Fe^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} care ar putea să treacă în soluţie în timpul atacului amoniacal, se găsesc în concentrat în cantităţi extrem de mici şi faţă de cupru au o importanţă subordonată.

Contrar presupunerilor anterioare, în prezent se ştie că în cazul complexului cupro-amoniacal procesul de disociaţie are loc conform reacţiei :

$$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_4OH + 2OH^-.$$

Aceasta ne face să presupunem că în prezenţa cationitului ionii Cu^{2+} obţinuţi prin disociere trec din soluţie pe cationit, ceea ce duce la deplasarea echilibrului reacţiei de mai sus spre dreapta cu obţinere de noi ioni Cu^{2+} adsorbiţi la rîndul lor de cationit. Astfel se poate explica faptul că, deşi în soluţie se găsesc puţini ioni Cu^{2+} datorită valorii mici a constantei de disociere, totuşi se poate realiza adsorbţia integrală a cuprului de către cationit. În practică acest lucru se observă foarte uşor : prin agitarea leşiei amoniacale cu un cationit, culoarea acesteia se schimbă

de la albastru intens la alb în timp ce cationitul se colorează în albastru. Soluția astfel purificată cu Amberlita IRC-50 conține urme de cupru; iar în acidul molibdenic precipitat din accastă soluție s-a putut determina cupru doar spectrografic.

MODUL DE EFECTUARE A EXPERIENȚELOR

Concentratul prăjit de molibdenită a fost supus leșierii cu o soluție de 10% amoniac la raportul S : L = 1 : 3 timp de 6 ore. Soluția a fost separată de reziduu prin filtrare. Întrucît dispuneam de un număr de cationiți pentru care nu aveam caracteristicile tehnice și nici referințe în literatură, am procedat prin încercări prealabile, la determinarea capacității și a vitezei de adsorbție a cuprului pe diferiți cationiți. Aceste încercări au constat în punerea în contact a 100 cm^3 soluție amoniacală conținînd 5 g/l cupru, cu cationiții respectivi într-un pahar Berzelius, timp de 48 ore, fără agitare, accesul cationilor la suprafața rășinii lăsîndu-se pe seama difuziei.

În urma adsorbției cationilor de cupru de către cationiți, soluția se decolora într-o măsură mai mare sau mai mică în funcție de capacitatea de adsorbție a cationitului. Cationiții care au dus la o decolorare mai înaintată a soluției au fost aleși pentru continuarea experiențelor considerîndu-se că atît capacitatea lor de adsorbție cît și cinetica reacției ar putea duce la rezultate satisfăcătoare. Au fost astfel încercați următorii cationiți: Zerolit S/F, Zerolit 215, Zerolit 225, Amberlite IRC-50, Amberlite IR-120, SG-1, Wofatit F, Wofatit KS și Dowex 50. Încercările prealabile au dovedit perspective bune pentru Wofatit F, Amberlite IRC-50 și SG-1, din această cauză ei au și fost aleși pentru continuarea experiențelor.

Sorbția în condiții dinamice s-a efectuat prin trecerea leșiei inițiale printr-o coloană cu diametrul de 0,5 cm care conținea 1 g din cationitul respectiv. Viteza de filtrare a soluției inițiale a fost de 50 cm^3/min, viteza de eluție cu o soluție de 5% H_2SO_4 — 5 cm^3/min.

Caracteristicile cationiților. Cationitul Amberlite IRC-50 (fabricație Rohm și Haas, Philadelphia SUA) este o rășină slab acidă carboxilică, obținută prin polimerizarea acidului metacrilic cu divinilbenzol. A fost folosit la o granulație de 0,3 —0,5 mm cînd are greutatea volumetrică 0,73 g/cm^3. În condițiile expuse mai sus i-am determinat capacitatea dinamică pînă la echilibru egală cu 485 mg Cu/g cationit uscat la aer.

Cationitul Wofatit F (fabricație Wolfen Fabrik, R.D.G.) este un cationit sulfonic, puternic acid, pe bază de fenol și aldehidă formică. În aceleași condiții ca și pentru Amberlite IRC-50 capacitatea lui este de circa 181 mg Cu/g cationit. Datorită faptului că prin spălarea cu apă în urma sorbției, cuprul adsorbit este îndepărtat de pe cationit ceea ce dovedește existența unei adsorbții fizice, s-a renunțat la continuarea încercărilor pe acest cationit.

Cationitul sovietic SG-1, ca și Amberlite IRC-50 este o rășină carbolixică slab acidă. El are avantajul de a fi livrat la o granulație mai mare 0,6 —2 mm ceea ce ar putea permite, în anumite condițiuni, folosirea sorb-

ţiei în timpul leşierii. Capacitatea lui dinamică în condiţiile arătate mai sus a fost stabilită la 303 mg Ca/g cationit. S-a observat însă că acest cationit este extrem de nestabil în leşia amoniacală, transformîndu-se după cîteva cicluri într-o masă amorfă, care nu se mai regenerează prin tratare cu H_2SO_4.

Presupunerea că această nestabilitate mecanică s-ar datora umflării puternice a cationitului a fost confirmată de datele experimentale.

Tabela 2

Coeficientul de gonflare al cationitului SG-1 în mediu de acid sulfuric şi de amoniac

Valoarea pH-ului	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10% NH_4OH
Vol. răşină, cm^3	4,2	4,3	4,4	4,9	4,5	4,2	4	4,8	5,9	15
Coeficient gonflare	5	7,5	10	2,5	15	5	—	20	47,5	375

În tabela 2 se dau rezultatele determinării coeficientului de gonflare a cationitului SG-1 la diferite valori ale pH-ului, obţinute cu ajutorul acidului sulfuric şi respectiv amoniacului.

După cum se vede din tabelă, în timpul ciclului sorbţie-spălare-eluţie, cationitul îşi schimbă volumul de la simplu la cuadruplu. Repetarea acestor operaţii duce la distrugerea mecanică a răşinei ceea ce o face neaplicabilă pentru scopul propus. Nu este exclus ca o varietate de SG-1 cu o cantitate mai mare de substanţă de legătură, probabil tot divinilbenzol, să aibă o rezistenţă mecanică mai mare, respectiv capacitatea de adsorbţie mai mică. Acesta ar putea fi eventual folosit pentru purificarea soluţiilor de molibdat de amoniu.

Sorbţia în condiţii statice. Se ştie că sorbţia în condiţii statice constă în agitarea soluţiei împreună cu ionitul în acelaşi reactor. În timpul agitării

Tabe

Saturarea cationitului Amberlite IRC-50 cu soluţii

Nr.	Conţinut iniţial de cupru g/l	După 2 ore				După 4 ore			
		Conţinut final de cupru g/l	$\frac{C_f}{C_i}100$ %	Cu sorbit		Conţinut final de cupru g/l	$\frac{C_f}{C_i}100$ %	Cu sorbit	
				g	% din total			g	% din total
1	0,373	0,04976	13,4	0,0686	54,2	0,1244	33,3	0,0517	40,8
2	1,08	0,622	57,6	0,0826	71,7	0,9952	92,1	0,028	25,1
3	2,49	1,99	79,5	0,1	88,7	2,4258	97,3	0,0128	11,3
4	4,98	4,41	88,5	0,114	91,05	4,9238	98,8	0,0112	89,5

are loc o reacţie de schimb ionic, în urma căreia ionitul soarbe din soluţie ionii pentru care are o afinitate mai mare, cedînd în schimb contraionul

cu care a fost încărcat inițial. De obicei sorbția statică se practică după principiul curenților contrari : ionitul aproape saturat este pus în contact cu soluția proaspătă, iar ionitul proaspăt cu soluția aproape epuizată. În scopul studierii comportării cationiților în soluțiile amoniacale de molibden și cupru în funcție de concentrația ionilor Cu^{2+} a fost experimentată static, adsorbția ionilor de cupru pe cationitul Amberlite IRC-50 pentru

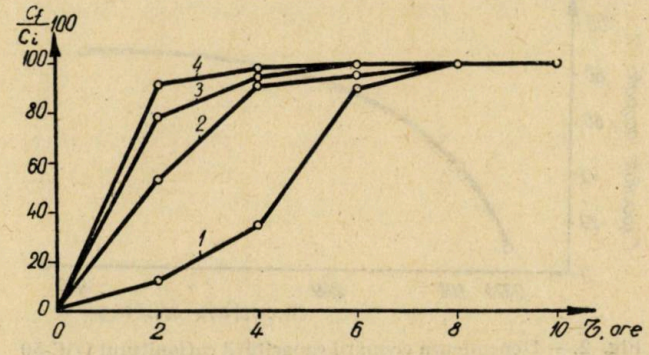


Fig. 1. — Curbele de saturare a cationitului Amberlite IRC-50 cu Cu^{2+}.
1 — 0,373 g/l Cu ; *2* — 1,08 g/l Cu ; *3* — 2,49 g/l Cu ; *4* — 4,98g/l Cu.

diferite concentrații de cupru. Ceilalți cationiți nu au fost experimentați rezultatele anterioare arătînd că ei nu au momentan perspective de a fi folosiți pe scară industrială. Punerea în contact a cationitului cu soluția s-a făcut în vase închise, pentru a evita degajarea amoniacului, la agitatorul Wagner $n = 60$ rot/min. Concentrația cuprului a fost variată între 0,3 — 5 g/l, concentrația amoniacului în soluție 7,5%.

la 3

de $[Cu(NH_3)_4](OH_2)_2$ de diferite concentrații, în 5 trepte

După 6 ore				După 8 ore				După 10 ore				Total Cu adsorbit g
Conținut final de cupru g/l	$\frac{C_f}{C_i}100$ %	Cu sorbit g	Cu sorbit % din total	Conținut final de cupru g/l	$\frac{C_f}{C_i}100$ %	Cu sorbit g	Cu sorbit % din total	Conținut final de cupru g/l	$\frac{C_f}{C_i}100$ %	Cu sorbit g	Cu sorbit % din total	
0,342	91,7	0,0062	5,0	0,373	100	0	0	0,373	100	0	0	0,1265
1,057	97,9	0,0046	3,2	1,08	100	0	0	1,08	100	0	0	0,1152
2,49	100	0	0	2,49	100	0	0	2,49	100	0	0	0,1128
4,98	100	0	0	4,98	100	0	0	4,98	100	0	0	0,1252

În fiecare vas s-au introdus 0,5 g rășină Amberlite IRC-50 și 200 cm^3 soluție. După două ore de agitare soluția a fost schimbată cu o soluție

proaspătă avînd aceeaşi concentraţie ca şi cea iniţială. Operaţia a fost repetată de 5 ori, timp de 10 ore, realizîndu-se saturaţia răşinei în 5 trepte. Rezultatele obţinute sînt date în tabela 3 şi figurile 1 şi 2.

Din tabelă şi grafice rezultă că Amberlite IRC-50 are o capacitate statică de adsorbţie bună, peste 20 %, iar după 2 ore de agitare cu o soluţie de circa 5 % Cu sub formă de complex amoniacal, peste 91 % din această

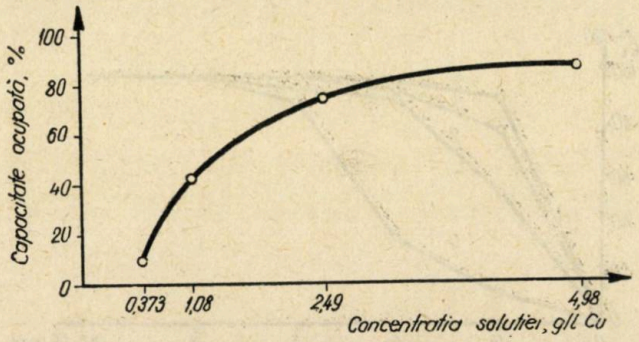


Fig. 2. — Dependenţa ocupării capacităţii cationitului IRC-50 după două ore de agitare, în funcţie de concentraţia soluţiei iniţiale.

capacitate este ocupată de către cupru. Acest lucru dă perspective bune pentru folosirea cationitului în procesul de purificare a soluţiilor amoniacale rezultate în urma leşierii concentratelor de molibdenită şi pentru eventuala înlocuire a procedeului existent de purificare cu sulfură de amoniu şi azotat de plumb. În urma eluţiei cu acid sulfuric se obţine o soluţie de sulfat de cupru din care se poate recupera cuprul prin procedeul electrolitic. Ţinînd seama de faptul că molibdenita din zăcămintele R.P.R. are un conţinut ridicat de cupru care este depresat prin flotare şi aruncat în steril, purificarea leşiilor amoniacale cu ajutorul cationiţilor urmată de obţinerea unor soluţii extrapure de $(NH_4)_2MoO_4$ şi cupru electrolitic poate avea repercusiuni şi asupra flotaţiei în sensul că în loc să fie depresat cu cianură cuprul va fi extras în concentrat pentru a putea fi apoi valorificat. În acest fel se poate reduce şi consumul de cianură de import. Un calcul tehnico-economic poate stabili parametrii optimi de funcţionare a instalaţiei de flotaţie şi extracţie metalurgică în funcţie de preţul de cost.

CONCLUZII

Experienţele au demonstrat posibilitatea recuperării molibdenului din soluţii sărace amoniacale (ape reziduale, soluţii rezultate la leşierea concentratelor necondiţionate de molibdenită etc.), cu ajutorul răşinilor puternic alcaline tip Amberlite IRA-400. Acest procedeu nu poate însă concura cu metoda existentă de purificare în cazul soluţiilor concentrate obţinute în mod curent la prelucrarea concentratelor de molibdenită,

datorită cantității mari de anionit necesare în acest caz pentru extragerea molibdenului.

Cationitul slab acid Amberlite IRC-50, pe bază de acid metacrilic și divinilbenzol, adsoarbe bine impuritățile din leșia amoniacală rezultată în urma atacului alcalin a concentratelor de molibdenită, avînd capacitatea de circa 20% după 2 ore agitare cu o soluție conținînd 5 g/l Cu. El poate fi folosit în locul procedeului existent avînd avantajul de a da produși finali — săruri de molibden, și cupru metalic — de puritate mai mare. În cazul minereurilor de molibdenită din R.P.R., caracterizate printr-un conținut ridicat de cupru, acest procedeu poate îmbunătăți și indicii economici ai flotației.

Primită la redacție la data de 6 septembrie 1961.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНИТОВ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ МОЛИБДЕНА

РЕЗЮМЕ

Для очистки аммониальных растворов, получающихся при выщелачивании молибденовых концентратов, использован ионообменный метод, который дал хорошие результаты при замене существующего метода очистки сульфидом аммония и азотнокислым свинцом.

Работа проводилась путем адсорбции примесей (Cu, Ni, Zn) при помощи катионитов.

Катионит Амберлит IRC-50 на основе метакриловой и дивинилбензойной кислот, адсорбирует примеси, имея объемную (динамическую) емкость до достижения равновесия, равную 485 мг Cu/2 сухого катионита.

В растворе остается чистый молибденовокислый аммоний, причем примеси и, соответственно, медь абсорбируются смолой и впоследствие рекуперируется путем элюции серной кислотой определенной концентрации.

Из сернокислой меди медь рекуперируется при помощи электролиза.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кривые насыщения катионита Амберлит IRC-50 медью Cu^{2+}; *1*—0,373 г/л Cu, *2* — 1,08 г/л Cu, *3* — 2,49 г/л Cu, *4* — 2,98 г/л Cu.

Рис. 2. — Зависимость заполнения емкости катионита IRC-50 после 2 часов перемешивания в зависимости от концентрации исходного раствора.

UTILISATION DES IONITES DANS L'HYDROMÉTALLURGIE DU MOLYBDÈNE

RÉSUMÉ

Pour la purification des solutions ammoniacales provenant du lessivage des concentrés de molybdénite, les auteurs ont utilisé la méthode des échangeurs d'ions, qui a donné de bons résultats et constitue l'actuel procédé de purification par le sulfure d'ammonium et l'azotate de plomb.

Ils ont poursuivi l'adsorption des impuretés (Cu, Ni, Zn) de la solution à l'aide des cationites.

Le cationite Amberlite IRC-50, à base d'acide métacrylique et de divinylbenzol, adsorbe les impuretés ayant une capacité dynamique, jusqu'à équilibre, égale à 485 mg Cu/gr de cationite sec.

Dans la solution, il reste un molybdate d'ammonium pur, les impuretés, respectivement le cuivre, étant adsorbées par la résine et récupérées ensuite par élution avec de l'acide sulfurique de concentration convenable.

Par électrolyse, on récupère le cuivre du sulfate de cuivre.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbes de saturation du cationite Amberlite IRC-50 par du Cu^{2+}.
1 — 0,373 g/l Cu ; *2* — 1,08 g/l Cu ; *3* — 2,49 g/l Cu ; *4* — 4,98 g/l Cu.

Fig. 2. — Dépendance de l'occupation de la capacité du cationite IRC-50 après 2 heures d'agitation, en fonction de la concentration de la solution initiale.

ASUPRA POSIBILITĂȚII MĂRIRII VITEZEI DE DECANTARE ȘI FILTRARE A UNEI TULBURELI MINERALE AURIFERE CU AJUTORUL POLIACRILAMIDEI

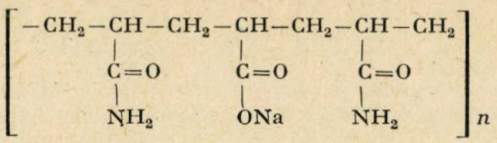
DE

SEVER TĂTARU

Îngroșarea și filtrarea sînt operații care se întîlnesc separat sau împreună, la toate instalațiile de flotație sau de hidrometalurgie. În uzinele de cianurare îngroșătoarele ocupă o suprafață pînă la 50% din suprafața secției, iar în uzinele de hidrometalurgia zincului suprafața ocupată de îngroșătoare reprezintă nu mai puțin de 70% din suprafața secției de leșiere și circa 90% din volumul întregului utilaj hidrometalurgic. Cheltuielile mari legate de lucrările de investiții și exploatare a îngroșătoarelor participă cu o pondere considerabilă la prețul de cost, acesta atingînd în cazul prelucrării minereurilor cu metale rare, 30% din cheltuielile generale de prelucrare. Din această cauză, mărirea productivității operațiilor de desecare cu ajutorul coagulanților se reflectă în mod deosebit de pozitiv asupra prețului de cost.

Varul și clorura de sodiu, care au proprietatea comună de a fi electroliți puternici, au dat rezultate bune ca floculanți în mediul alcalin, dublînd în unele cazuri productivitatea îngroșătoarelor. Tulburerile puternic carbonatate, sau cu conținut ridicat de săruri solubile, necesită de obicei coagulanți mai activi ca de exemplu amidon, cleiuri, albumine, care permit mărirea productivității de 3—4 ori. Floculanți extrem de eficaci și cu caracter mai mult sau mai puțin universal, au fost obținuți în ultimul timp pe bază de polimeri liniari ai substanțelor organice solubile și ușor disociabile în apă. Carboximetilceluloza, glutenul, diverse modificații ale amidonului și ulterior alcoolul polivinilic hidrolizat cu poliacrilonitril, poliacrilamidă, poliacrilați, polimetacrilați sau cu copolimerii acestor substanțe, au fost încercați și introduși ca floculanți în diferite instalații de preparare și de hidrometalurgie. Rezultate spectaculoase au fost obținute cu ajutorul unor floculanți pe bază de poliacrilamidă (separan 2610, aerofloc 3 000, DT-120, IM-100).

Poliacrilamida este un produs de polimerizare al amidei acrilice obținut prin saponificarea acidului nitril-acrilic cu acid sulfuric și neutralizarea acidului sulfuric cu amoniac sau hidroxid de sodiu. În urma acestui proces nu se obține de obicei poliacrilamida pură, ci un copolimer al amidei acrilice cu acrilați de amoniu sau de sodiu.



$n \cong 15\,000$. În contact cu apa grupul -COONa disociază pînă la —COO— şi polimerul se transformă într-un polielectrolit [1].

CARACTERISTICILE MATERIALELOR FOLOSITE

1. Încercările s-au făcut pe o probă de tulbureală sterilă de la flotaţia Baia de Arieş, colectată în octombrie 1960. După cum se ştie acest *steril* urmează să fie prelucrat prin cianuraţie

Tabela 1

Compoziţia chimică a minereului experimentat

nr. crt.	Denumirea componentului	Conţinut mediu calculat pe bază a 3 determinări %	Dispersia s^2
1	SiO_2	65,32	$3{,}12.10^{-2}$
2	Aluminiu	16,09	$1{,}9.10^{-1}$
3	Fier	3,57	$3{,}1.10^{-2}$
4	TiO_2	0,38	$1{,}10^{-3}$
5	CaO	0,69	1.10^{-2}
6	MgO	0,29	1.10^{-3}
7	Arsen	0,76	$3{,}7.10^{-2}$
8	S_{total}	0,81	$3{,}4.10^{-2}$
9	Cupru	0,02	2.10^{-4}
10	Zinc	0,01	0
11	Plumb	0,03	2.10^{-4}
12	MnO_2	0,01	0

Tabela 2

Analiza granulometrică a probei

Clasa ochiuri/ţol.	g	%	
		parţial	cumulat.
+ 48	0,5	0,45	0,45
—48 + 65	8,0	7,25	7,70
—65 +150	44,0	40,0	47,75
—150+200	24,0	21,8	69,55
—200	33,5	30,45	100,0
	110	100	

pentru extragerea restului de aur. Densitatea tulburelii a fost : 1 110 g/l (S :L = 1 :4). Compoziţia chimică a probei se dă în tabela 1, iar compoziţia granulometrică în tabela 2. Greutatea specifică a solidului, uscat pînă la greutate constantă $\gamma = 2$ tone/m³.

2. Poliacrilamidă tehnică destinată folosirii ca floculant, fabricaţie Gorkovschi Sovnarhoz. Activitate 8%, conţinut de sulfat de amoniu, 145—165 g/l. Poliacrilamida se prezintă sub formă

de masă gelatinoasă, de culoare alb-albăstruie. În determinări s-a folosit o soluție de 0,1 % poliacrilamidă obținută prin dizolvare în apă fierbinte (60—65°C) timp de 4 ore, prin agitare în agitator Wagner.

3. Oxidul de calciu tehnic folosit în experiență a avut activitatea 85,8 %. El a fost obținut prin calcinarea carbonatului de calciu și întrebuințat sub formă de var nestins, cu granulația — 200 ochiuri/țol.

MODUL DE EFECTUARE A EXPERIENȚELOR

Viteza de decantare a tulburelii a fost determinată cu ajutorul unor cilindri gradați $V = 500$ cm^3. Probele din tulbureala de Baia de Arieș au fost colectate dintr-un agitator prevăzut cu 3 orificii pentru culegerea probei la 3 nivele, astfel că se poate considera că fiecare cilindru a fost umplut cu material uniform. Înălțimea stratului limpede s-a măsurat după 5, 15, 25, 45, 65 minute și 2, 3, 4, 5 ore pentru fiecare probă. Volumul tulburelii îngroșate după 24 ore a fost considerat ca volum corespunzător compresiunii maxime. Reactivii floculanți au fost introduși într-o singură repriză, la început și amestecarea rapidă și uniformă a lor cu tulbureala s-a făcut prin agitarea cilindrilor timp de cîteva minute. Pentru comparație un cilindru a fost umplut cu tulbureală, căreia i s-a determinat viteza de decantare fără adaos de floculanți. Rezultatele experiențelor se dau în tabela 3.

ANALIZA REZULTATELOR OBȚINUTE

După cum se vede din tabela 3, atît varul cît și poliacrilamida măresc în general viteza de limpezire a tulburelii de minereu de Baia de Arieș. Rezultate bune se obțin însă în cazul amestecului de var și poliacrilamidă.

În cazul folosirii numai a varului ca floculant, consumul optim este de 0,5 kg/tonă var, în timp ce consumuri foarte mici ca de exemplu 50—125 g/tonă sau mari (5 kg/t) duc la viteze de decantare mai mici decît în cazul cînd nu se adaugă var de loc. Acest lucru se explică probabil prin caracterul slab acid al tulburelii, valorile medii ale consumului de var, care dau și rezultate optime (0,5 kg/t) fiind suficiente pentru a duce tulbureala în zona neutră a pH-ului.

Spre deosebire de var, orice adaos de poliacrilamidă mărește viteza de decantare a tulburelii. Rezultatele obținute nu permit exprimarea unei generalizări care să lege viteza de limpezire în funcție de consumul de poliacrilamidă. Se poate însă spune că pentru consumurile mari de PAA viteza de decantare este mai mică decît pentru consumurile mici.

Așa cum reiese din tabelă, amestecul PAA+var mărește considerabil viteza de decantare. Analiza curbelor de decantare arată că rezultatele optime obținute pentru var și PAA luate aparte sînt mult inferioare celor mai slabe rezultate obținute în cazul folosirii amestecului acestor doi reactivi. Viteza de decantare cea mai mare a fost obținută în cazul folosirii adaosului 500 g/t CaO (85,8 %) și 110 g/t PAA (recalculat la 8 %).

În figură se exprimă grafic rezultatele determinărilor vitezelor de sedimentare pentru două cazuri care interesează: linia $OB'C'$ tulbureală fără nici un adaos și linia OBC pentru cazul folosirii 500 g/t CaO și 110 g/t PAA ca floculant. Din examinarea graficului se pot trage următoarele concluzii:

a) Zona căderii libere (segmentul OB respectiv OB') are o durată mult mai lungă în cazul tulburelii fără nici un adaos: 90 minute față de 52 minute cu folosire de floculant.

b) Prin simplă cădere raportul $S : L$ maxim ce se atinge fără floculant este 1 : 3,2 (punctul B'), în timp ce raportul $S : L$ în cazul tulburelii îngroșate cu ajutorul floculanților este la

Tabela 3

Volumul zonei limpezi (cm³) în funcție de adaosul diferiților floculanți și de durata decantării (volum inițial V = 500 cm³)

nr. crt.	Durata		Fără adaus	CaO (85,8 %) kg/t							PAA (8 %)g/t				g/t PAA + kg/t CaO						
	ore	min		0,05	0,125	0,5	1,5	5	28	56	144	288	950	1900	10 0,5	28 0,5	56 0,5	110 0,5	10 1	28 1	56 1
1	—	5	2	2	3	10	10	6	5	3	3	4	23	8	6	5	6	10	7	10	10
2	—	15	5	5	5	45	23	7	11	6	14	6	42	27	18	22	30	40	12	32	30
3	—	25	15	7	8	78	56	9	22	11	28	8	58	70	65	65	72	91	44	76	70
4	—	45	38	14	22	158	72	13	67	35	55	36	93	85	122	108	125	172	92	145	145
5	1	5	61	22	35	178	111	17	147	87	70	52	163	126	167	160	166	185	154	162	168
6	2	—	84	40	55	204	124	36	184	180	95	76	185	180	195	181	189	222	187	185	191
7	3	—	109	54	70	214	141	41	191	194	120	105	196	193	220	205	208	235	202	199	208
8	4	—	118	65	81	225	151	57	210	203	123	112	208	205	230	220	220	210	210	208	215
9	5	—	125	73	89	226	171	67	217	215	129	118	216	213	233	227	225	246	217	211	222
10	24	—	193	169	179	232	239	217	262	263	197	194	265	258	263	262	261	272	262	255	255

terminarea perioadei de limpezire 1 : 2 (pct. *B*). Se observă că tulbureala îngroşată în prezenţa floculanţilor atinge raportul $S : L = 1 : 3{,}2$ după numai 20 minute, adică după o perioadă de timp de 4,5 ori mai mică (pct. *B''*), decît în cazul îngroşării tulburelii fără nici un adaos.

c) Zona de comprimare este mai scurtă în cazul folosirii de floculanţi (segmentul *BC*), decît zona de comprimare a tulburelii fără adaos (segmentul *B'C'*).

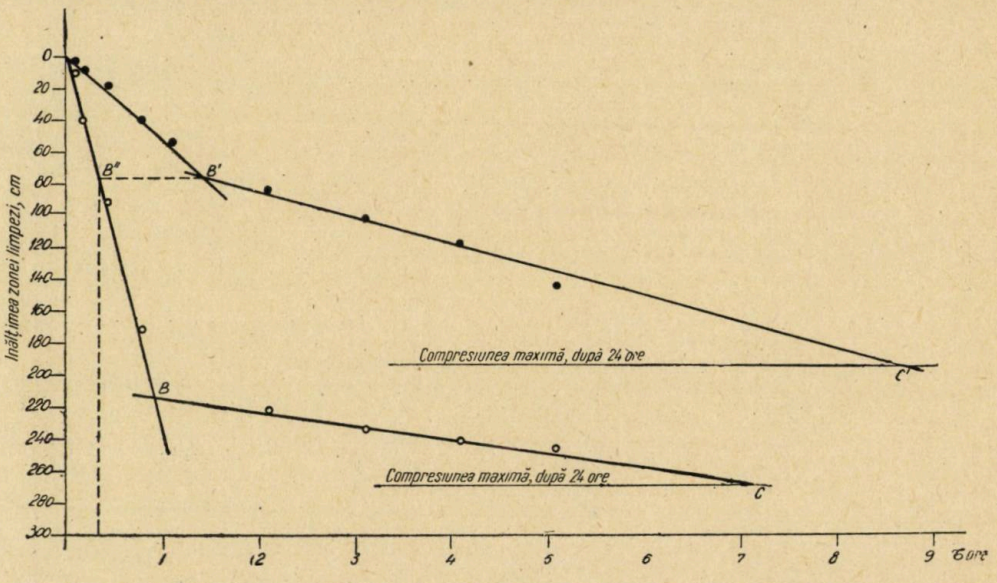


Fig. 1. — Îngroşarea tulburelii de minereu de Baia de Arieş în prezenţă de floculant (linia *OBC*) şi fără floculant (linia *OB'C'*).

d) În zona de comprimare maximă, după 24 de ore tulbureala îngroşată fără floculanţi are raportul $S : L = 1 : 2{,}2$, în timp ce în prezenţa floculanţilor indicaţi, tulbureala ajunge pînă la raportul $S : L = 1{,}5$.

★

Poliacrilamida în amestec cu varul s-a dovedit un floculant bun pentru îngroşarea tulburelii de la flotaţia Baia de Arieş conţinînd minereu puternic silicatat şi sulfuri puţine. Rezultate optime s-au obţinut pentru un adaos de 110 g/t PAA (8 %) împreună cu 500 g/t CaO (85 %), cînd viteza de limpezire în prezenţa floculantului depăşeşte tot timpul de circa 3 ori viteza de limpezire a tulburelii fără floculant.

Adaosul de poliacrilamidă şi var poate conduce la îmbunătăţirea indicilor tehnologici ai instalaţiei de cianurare de la Baia de Arieş. Încercări analoge efectuate cu probe de minereu din acest zăcămînt, pot determina în ce măsură folosirea poliacrilamidei poate reduce suprafaţa sectoarelor de îngroşare - filtrare, în proiectarea instalaţiilor viitoare.

Ţinînd seama de perspectivele de dezvoltare ale flotaţiei şi hidrometalurgiei în ţara noastră, precum şi ale altor industrii care folosesc operaţii ca decantarea sau filtrarea este indicat să se facă încercări de sintetizare a poliacrilamidei în ţara noastră.

BIBLIOGRAFIE

1. *** *Металлургия цветных металлов*, Сборник трудов Института металлов им. М.И. Калинина, Москва, 1961.

CONFERINȚA DE LA MOSCOVA ÎN DOMENIUL TEORIEI ȘI PRACTICII TURNĂRII METALELOR

Secția de turnare a metalelor a asociației tehnico-științifice a industriei constructoare de mașini (NTO MAȘPROM) organizează în fiecare an o conferință unională generală, privind cele mai importante probleme care se pun în domeniul turnătoriilor, probleme de orientare și de perspectivă, ridicate de ritmul impetuos de creștere a producției de piese turnate în U.R.S.S.

Între 23—26 mai a avut loc la Moscova a 16-a conferință (a treia, cu participare internațională) dedicată sarcinilor de bază ale dezvoltării turnătoriilor și îmbunătățirii specializării lor.

La conferință au participat peste 500 delegați din partea celor mai mari uzine, institute de cercetări și proiectări, institute de învățămînt superior, precum și din partea organizațiilor de documentare, administrative și obștești din U.R.S.S.

Au participat de asemenea reprezentanți din R. P. Bulgaria, R. S. Cehoslovacă, R. P. Chineză, R. D. Coreeană, R. P. Polonă, R. P. Romînă și R. P. Ungară. La conferință a fost prezentată și o comunicare de către reprezentantul firmei engleze Owen, care a participat la expoziția industrială engleză de la Moscova, deschisă în acea perioadă.

După conferință delegația noastră, compusă din cand. științe tehnice L. Sofroni și ing. M. Costescu, a vizitat uzinele „Stankolit" și „ZIL" din Moscova, precum și „Leninskaia Kuznița" și „Bolșevik" din Kiev. De asemenea, a fost vizitată și expoziția unională a realizărilor economice.

La conferință s-au prezentat peste 50 de comunicări, urmate de discuții. În general, ea a fost foarte bogată în schimburi de vederi și de experiență între participanți.

Comunicările prezentate s-au axat în mare pe următoarele probleme:

Proprietățile și elaborarea fontelor și oțelurilor, procese care au loc la turnarea aliajelor, îmbunătățirea calității amestecurilor de formare și a suprafeței pieselor turnate, mecanizarea operațiilor de preparare a amestecurilor de formare, a operațiilor de execuție a formelor și miezurilor, mecanizarea și specializarea turnătoriilor, noile principii care stau la baza proiectării lor.

Conferința a fost deschisă de profesorul P. P. Berg, președintele secției de turnarea metalelor a NTO MASPROM.

Prof. D. P. Ivanov, membru al Comitetului pentru tehnica nouă din U.R.S.S. și redactorul șef al revistei „Liteinoe proizvodstvo" (Turnătoria), a arătat care sînt problemele cele mai importante ridicate de industria producătoare de piese turnate din U.R.S.S., care, în prezent, ca producție globală, se află pe primul loc în lume.

Pentru a face față sarcinilor măreţe indicate de planul septenal, producţia de piese turnate trebuie să se dezvolte pe baza celor mai noi, ştiinţific fundamentate, soluţii tehnologice, a mecanizării şi automatizării proceselor chiar şi în cazul producţiei de serie mică, precum şi a specializării acestei producţii.

În domeniul *proprietăţilor şi elaborării fontelor* au fost prezentate comunicări atît cu caracter teoretic, cît şi practic, privind procesul de solidificare şi modificare, precum şi metodele de îmbunătăţire a calităţii fontelor.

Despre o nouă variantă a metodei de analiză termică, aplicată în condiţii tehnologice la studiul solidificării lingourilor şi pieselor turnate a vorbit V. I. Bîlîk.

Prof. N. G. Ghirşovici şi I. A. Nehendzi au vorbit despre influenţa modificării asupra duratei de solidificare a metalelor şi aliajelor. În cele mai multe cazuri, durata de solidificare practic nu depinde de modificare, ci numai de factorii termici (cantitatea şi viteza de cedare a căldurii).

Fără să influenţeze asupra duratei de solidificare a aliajelor, modificarea totuşi schimbă într-o mare măsură caracterul ei, mărind tendinţa de solidificare în volum. Aceasta, mai ales la metalele pure.

Într-o altă comunicare, prof. N. G. Ghirşovici şi M. P. Simanovski au tratat despre influenţa compoziţiei chimice şi a altor factori asupra deformării pieselor turnate din fontă în timpul răcirii.

Determinarea cineticii procesului de formare a piesei turnate în funcţie de diferiţi factori prezintă un interes deosebit pentru stabilirea calculului deformării pieselor turnate, în vederea obţinerii pieselor cu dimensiuni precise şi cu adaosuri mici de prelucrare.

O serie de comunicări s-au ocupat de îmbunătăţirea calităţii fontelor.

În comunicarea lui A. I. Ioffe, s-a arătat că folosirea fontelor cu conţinut ridicat de carbon şi conţinut scăzut de siliciu duce la mărirea rezistenţei, a fluidităţii cu 10—15% şi la micşorarea contracţiei liniare pînă la 0,7—0,8%.

Fontele cu conţinut de carbon mai ridicat (3,5—3,6%) se obţin prin folosirea în încărcătura cubiloului a fontelor de afinare, cu mangan scăzut.

În ultimul timp în U.R.S.S. se acordă o atenţie tot mai mare fontelor tratate cu ceriu (comunicarea prof. P. I. Talanov, şi N. I. Astafurova). Avantajele tratării fontei cu ceriu, spre deosebire de magneziu, în vederea obţinerii grafitului nodular, constă în mersul liniştit al reacţiei, ceea ce elimină instalaţiile greoaie folosite în cazul magneziului.

I. A. Şapranov a prezentat schema unei noi instalaţii (autoclave) de modificare a fontei cu magneziu, cu capacitate de 1,5 şi 5 tone fontă.

O. S. Rainus a vorbit despre folosirea fontelor cu grafit nodular pentru turnarea pieselor (carcaselor) de armătură a elementelor de construcţie.

Date noi, originale, au fost prezentate în comunicarea prof. K. I. Vaşcenko şi V. V. Jijcenko privind piesele turnate bimetalice: fontă-aluminiu, pentru cilindrii motoarelor răcite cu aer, antecamerele motoarelor Diesel, tamburi de frînă, pistoane etc.

În comunicările conferinţei un loc important l-a ocupat problema topirii fontei în cubilou şi desăvîrşirii construcţiei acestuia.

În comunicarea sa despre posibilităţile metalurgice ale cubiloului N. A. Barinov a enumerat o serie de măsuri (răcirea cubiloului cu apă, supraîncălzirea fontei, alegerea corespunzătoare a compoziţiei zgurii de cubilou) necesare a fi înfăptuite.

Prof. L. M. Marienbah a expus pe larg problema desăvîrşirii construcţiei cubilourilor moderne, insistînd mai ales asupra desprăfuirii gazelor de cubilou şi a metodelor de preîncălzire a aerului.

În domeniul elaborării și proprietăților oțelurilor prof. P. N. Bidulia a vorbit despre perspectivele dezvoltării elaborării și turnării oțelurilor înalt refractare pentru mașini energetice, insistînd asupra problemelor de elaborare (folosirea vidului, a atmosferei de gaze inerte, a mașinilor), de turnare (alegerea materialului pentru forme, a canalelor de alimentare, a fluidității și contracției aliajelor refractare), a tratamentului termic și mecanic.

I. V. Gruznîh s-a ocupat de problema tendinței de formare a crăpăturilor la piesele turnate din oțel de construcție aliat cu Ti, Nb, W, Mo și Al.

N. S. Kreșcianovskii și M. F. Sidorenko au comunicat date despre unele aspecte ale elaborării oțelului aliat, subliniind influența regimului de supraîncălzire asupra izotropiei proprietăților. De asemenea, a arătat influența elementelor modificatoare: ceriu, calciu, magneziu și bariu asupra omogenității aliajului. Modificarea oțelului cu Ce și Ca micșorează influența negativă a Pb, Sn și Sb din oțel.

Prof. I. A. Sulte s-a ocupat de îmbunătățirea tehnologiei de elaborare a oțelului în cuptoare electrice. În comunicare se arată influența hotărîtoare a naturii și caracterului incluziunilor nemetalice și importanța desoxidării finale, care influențează în cea mai mare măsură asupra proprietăților fizico-mecanice, acoperind influența celorlalți factori (durata de topire etc.).

În domeniul proceselor care au loc la turnarea aliajelor în forme, prof. E. P. Babici s-a ocupat de teoria formării porilor tip sită în piesele turnate din oțel.

B. N. Saveiko a comunicat despre forma optimă a maselotelor, iar P. F. Vasilevskii și V. V. Siriaev despre reglarea procesului de răcire în formă a pieselor mari turnate din oțel, folosind răcirea forțată.

Un mare interes prezintă problema îmbunătățirii amestecurilor de formare și a suprafeței pieselor turnate.

În comunicarea lui A. I. Kalașnikova se arată că în U.R.S.S. se folosește din ce în ce mai mult amestecurile de formare cu bentonită.

Cercetările făcute au arătat că majoritatea bentonitelor din U.R.S.S. se pot activiza, mărindu-li-se cu mult proprietățile de liant prin adăugarea de Na_2CO_3.

V. N. Pertovski a arătat experiența uzinei URALMAS în ceea ce privește folosirea amestecurilor și pastelor antiaderente pentru piese mari și mijlocii turnate din oțel, iar K. M. Tkacenko a arătat perspectivele introducerii amestecurilor de formare pe bază de zirconiu în turnătoriile de oțel.

A. B. Hincin a prezentat o serie de nomograme pentru determinarea analitică și grafică a grosimii necesare de uscare la piesele mari, turnate din fontă și oțel, care țin seama de grosimea peretelui piesei, temperatura metalului lichid, temperatura fontei înainte de umplere, durata de umplere a formei cu metal, proprietățile termofizice ale metalului și formei. Folosirea nomogramelor a permis scurtarea ciclului de uscare, micșorarea consumului de combustibil, îmbunătățirea suprafeței pieselor turnate.

Dezvoltarea actuală a *mecanizării proceselor* în turnătorii se caracterizează prin trecerea de la mecanizarea parțială la mecanizarea complexă și automatizarea.

În referatul lui N. T. Jarov s-a expus metoda tip de construire a liniilor de preparare automată a amestecurilor de formare și aparatura-tip necesară pentru conducerea unor asemenea procese.

În comunicarea lui P. I. Holodenko s-a subliniat avantajele utilizării mașinilor de suflat miezuri, mașini care asigură o productivitate ridicată precum și o calitate înaltă, și s-au arătat noile mașini sovietice de suflat și împușcat miezuri.

N. G. Gelperin a prezentat date cu privire la parametrii tehnologici ale executării formelor prin presarea la presiuni specifice ridicate (de 10—20 kgf/cm²).

V. M. Sestopal a expus bazele teoretice și practice ale specializării producției de piese turnate în septenal, care se face prin reorganizarea suprafețelor existente, revizuirea programului de producție și înființarea unor uzine centrale de turnare („centrolite") și a unor „filiale" pe lîngă uzinele mari.

Un interes deosebit a provocat comunicarea lui I. A. Onufriev (inginerul șef al uzinei „Stankolit" din Moscova, întreprindere de turnătorie specializată) despre bazele organizării producției mecanizate de piese turnate în condiții de serie mică.

Dintre delegații străini, au prezentat comunicări F. Naumann, directorul institutului de turnare a metalelor din Leipzig, Nagy Z. (Miskolcz) — despre turnarea oțelului manganos, F. Murza Muha (Varșovia) — despre cubiloul metalurgic, M. Costescu (București) despre folosirea gazului metan în cubilouri și autorul acestei note despre executarea miezurilor în cutii de miez încălzite. Ultimele două lucrări au fost efectuate de I.T.C.M.E.

Conferința a constituit o trecere în revistă a uriașelor realizări sovietice în domeniul teoriei și practicii turnării metalelor.

L. Sofroni

Primită la redacție la data de 6 septembrie 1961.

Б. Б. ГУЛЯЕВ, *Литейные процессы* (Procesele de turnare). Издательство Машгиз, Москва, 1960, 416 pag., 216 fig., 72 tab.

Profesorul B. B. Guliaev, cunoscut cititorilor romîni prin lucrările sale anterioare privind solidificarea şi neomogenitatea oţelului şi obţinerea pieselor turnate din oţel de calitate înaltă etc., a publicat în ultimii ani o serie de articole valoroase, care prezintă ultimele realizări ale şcolii pe care o conduce în domeniul teoriei şi practicii solidificării oţelului în lingouri şi piese. Parte din aceste articole au fost cuprinse în foarte interesantele culegeri, editate de Academia de Ştiinţe din U.R.S.S., conţinînd comunicările făcute la consfătuirile unionale asupra teoriei proceselor de turnare.

În ultima sa monografie *Procesele de turnare*, profesorul B. B. Guliaev expune un material original asupra proceselor specifice din turnătorie şi anume : executarea formelor, turnarea metalului şi răcirea piesei turnate în forme.

Studiul acestor trei procese a început să se dezvolte abia în ultima vreme, constituind, aşa cum arată autorul, o ştiinţă tehnică de sine stătătoare, denumită în general *teoria proceselor de turnare*. Alţii o denumesc *bazele teoretice ale turnării* sau *ştiinţa despre metalele turnate* etc.

Monografia sintetizează ultimele date ale autorului şi colaboratorilor săi (I. A. Sapranov, O. N. Magniţkii, L. M. Postnov, I. F. Borovskii şi O. V. Kolaceva de la Institutul de Metale din Leningrad), privind procesele de bază care au loc în metal şi forme, în procesul de realizare a piesei turnate.

În capitolul I se expune apariţia şi dezvoltarea tehnicii şi teoriei proceselor de turnare, insistîndu-se mai ales asupra realizărilor din Rusia şi U.R.S.S.

După clasificarea pieselor turnate şi a metodelor de realizare a lor (cap. II), în capitolul III se tratează structura şi proprietăţile amestecurilor de formare, iar în capitolul IV umplerea formelor. În acest capitol se prezintă date noi, originale privind proprietăţile aliajelor topite, curgerea, răcirea şi solidificarea lor în timpul umplerii formelor.

Interacţiunea între metalul topit şi stratul superficial al formei (formarea şi apariţia incluziunilor de nisip, pătrunderea gazelor din formă în metal, formarea suprafeţei piesei turnate, interacţiunea chimică între metale şi amestec de formare), sînt analizate în capitolul V.

În capitolul VI se tratează reţelele de turnare (construcţia, dimensiunile, precum şi problema reţinerii zgurii). Un loc deosebit îl ocupă studiul solidificării piesei turnate (cap. VII). În acest capitol, autorul aduce o serie de noi date privind solidificarea la temperatură constantă şi în interval de temperatură, influenţa diferiţilor factori asupra solidificării etc. Se analizează metodele de cercetare a procesului de solidificare.

În capitolul VIII sînt expuse procesele din formă (încălzirea, deformaţia şi proprietăţile mecanice ale amestecurilor de formare la încălzire). Procesele care au loc la solidificare sînt tratate în capitolul IX — retasura, porozitatea, crăpăturile, deformaţia şi tensiunile interne; în capitolul X — maselotele (construcţia, locul de amplasare, dimensiuni); în capitolul XII — cristalizarea metalului (apariţia cristalelor, subrăcirea, creşterea cristalelor, modificarea), iar în capitolul XIII — neomogenitatea chimică a metalului (segregaţia, gazele şi incluziunile nemetalice în piese).

În capitolul XI — se analizează problema preciziei pieselor turnate, executate prin diferite metode, iar în capitolul XIV — influenţa condiţiilor de executare a piesei turnate (condiţiile de alimentare şi de cristalizare) asupra proprietăţilor mecanice.

În monografie se acordă atenţie nu atît specificului diferitelor metode de executare a formelor sau a materialelor de turnare, cît mai ales laturii generale a proceselor. Autorul expune în cadrul fiecărui capitol metode de cercetare (determinare), analizează procesul, iar apoi trage concluzii practice, îndreptate spre fundamentarea diferitelor procese tehnologice.

Lucrarea este scrisă la un înalt nivel ştiinţific, clar şi sistematic. Se remarcă felul îngrijit al apariţiei (tehnoredactare, calitatea materialului descriptiv etc.).

Monografia profesorului B. B. G u l i a e v *Procesele de turnare* apare într-o perioadă, cînd se resimte din ce în ce mai mult o nevoie tot mai mare de date experimentale privind teoria proceselor de turnare. Din acest motiv, consider că această lucrare este primită cu multă bucurie de specialişti, ingineri, cercetători şi cadre didactice care se ocupă cu aceste probleme. Aspiranţii şi studenţii din cursurile superioare găsesc răspuns la multe probleme, analizate şi interpretate din punctul de vedere al ultimelor realizări ale ştiinţei sovietice.

L. Sofroni

*** *Усадочные процессы в металлах* (Procesele de contracţie în metale). Lucrările celei de-a treia conferinţe din domeniul teoriei proceselor de turnare. Redactor responsabil, profesor B. B. Guliaev. Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1960, 282 pag. cu figuri şi tabele.

Procesele de contracţie din metale constituie un domeniu de cea mai mare importanţă din teoria şi practica proceselor de turnare. Ele cauzează apariţia celor mai răspîndite defecte în piesele turnate, lingouri şi îmbinări sudate şi anume: retasuri, microretasuri, crăpături, tensiuni interne şi deformări.

Studiul mecanismului apariţiei acestor defecte, analiza şi determinarea măsurilor de combatere a formării lor reprezintă probleme primordiale pentru dezvoltarea teoriei proceselor de turnare.

Lucrarea recenzată reprezintă o culegere de comunicări prezentate în cadrul celei de-a treia conferinţe din domeniul teoriei proceselor de turnare, dedicată proceselor de contracţie în metale, care a avut loc la Moscova în 1957.

Conferinţa a fost organizată de Secţia de turnare a metalelor a Comisiei privind tehnologia în construcţia de maşini a Institutului de maşini şi de Institutul de metalurgie A. A. Baikov al Academiei de Ştiinţe U.R.S.S.

La conferinţă au participat specialişti din domeniul turnării şi sudării metalelor. În comunicări sînt cuprinse mai ales lucrările de cercetare ale institutelor Academiei de Ştiinţe U.R.S.S. şi ale ministerelor, ale catedrelor de specialitate şi ale uzinelor.

Articolele sînt grupate ţinînd seama de tipurile principale ale defectelor cauzate de procesele de contracţie: 1 — retasurile, 2 — microretasurile, 3 — crăpăturile, 4 — deformările

și tensiunile interne. În fiecare grupă de articole se analizează apariția defectelor corespunzătoare, caracteristicile formării lor în piesele turnate și în îmbinările sudate din diferite materiale, parametrii fizici și tehnologici, care influențează asupra lor și se indică măsurile de combatere.

Profesorul B. B. Guliaev în articolul din prefață prezintă în sinteză cele mai importante realizări sovietice din domeniul studiului proceselor de contracție a metalelor.

În partea întîi a lucrării, care se referă la retasuri, sînt prezentate lucrările lui O. N. Magnițkii și B. B. Guliaev: *Influența condițiilor de solidificare asupra formării retasurilor în piesele turnate din oțel*; A. I. Veinik: *Despre teoria retasurilor*; A. M. Korolkov: *Procesele de contracție ale aliajelor în legătură cu diagrama lor de echilibru*; I. M. Hafuz: *Proprietățile de turnare ale aliajelor refractare*; N. I. Klocinev și G. S. Strijov: *Cercetarea experimentală a retasurii în piesele turnate din fontă cu grafit nodular*; K. N. Militîn: *Contracția metalelor și aliajelor în stare lichidă și metodele de determinare.*

În partea a doua a lucrării se tratează problema microretasurii în piese turnate din oțel — articolele lui L. M. Postnov, B. B. Guliaev și V. I. Vlasov, E. F. Komolova — și din aliaje neferoase — articolele lui N. N. Belousov, A. A. Dodonov. M. B. Altmann, M. V. Șarov, E. L. Bibikov. Un interes deosebit prezintă lucrarea lui N. N. Belousov și A. A. Dodonov privind metodele noi de fabricare a pieselor din aliaje neferoase prin crearea în prealabil de vid în locașul formei la turnare sub presiune și umplerea formelor cu metal în vid, urmată de presare.

În partea a treia sînt tratate probleme legate de formarea crăpăturilor la cald în piese turnate din oțel — articolele lui N. A. Trubițîn, N. N. Guklin— , a crăpăturilor interne în lingouri — articolul lui A. L. Bogorodițkii — a contracției în cazul sudării — articolele lui N. N. Prohorov, B. I. Medovar, S. V. Lașko-Avakian, B. A. Movcian, L. I. Frumin, V. A. Toronov, D. M. Rabkin etc.

Un interes teoretic și practic deosebit prezintă lucrările lui V. S. Rutes și A. A. Skvorțov privind turnarea continuă cu reglare a vitezei de răcire secundară.

În partea a patra sînt cuprinse articolele care se referă la deformarea și tensiunile remanente din piese, contracția oțelului înalt aliat (I. I. Goriunov) și aluminiu (N. A. Loktionov); relația dintre precizia dimensională a pieselor și contracție (I. F. Egorenkov) influența proprietăților tehnologice ale amestecurilor de formare asupra tensiunilor interne (O. I. Koțiubinskii); teoria deformării îmbinării sudate (G. B. Talîpov).

Din analiza articolelor cuprinse în culegerea recenzată, rezultă că în U.R.S.S. s-au obținut în ultimul timp realizări importante privind studiul teoretic și experimental al proceselor de contracție în piese turnate, lingouri și îmbinări sudate. Multe din aceste procese au fost bine determinate calitativ, putînd fi prezentate deja sub forma de teorie matematică. În afară de aceasta, s-au stabilit numeroase măsuri de combatere a apariției defectelor legate de contracție.

În U.R.S.S. se acordă o atenție deosebită studiului și metodelor moderne de determinare a contracției metalelor în stare lichidă, la solidificare și în stare solidă; rezistenței, elasticității și plasticității metalelor și materialelor de formare la temperaturi ridicate: a mecanismului de formare a retasurii, a tensiunilor interne, a principiilor de construire a pieselor turnate și îmbinărilor sudate, care să asigure o dezvoltare minimă a defectelor de contracție.

Lucrarea recenzată tratează la un înalt nivel, cele mai importante procese de contracție.

De remarcat că în literatura mondială lipsesc aproape cu desăvîrșire lucrări de genul acesta. Din acest motiv apariția lucrării este binevenită.

Lucrarea se recomandă inginerilor și cercetătorilor din institutele științifice de cercetare, din uzine și institute de învățămînt superior.

L. Sofroni

A. П. ГУЛЯЕВ, *Термическая обработка стали* (Tratamentul termic al oţelului) · Машгиз, Москва, 1960, 495 pag.

Datorită numărului mare de lucrări de cercetare efectuate în domeniul metalurgiei fizice şi a tratamentelor termice, precum şi a faptului că rezultatele publicate nu sînt întotdeauna concordante, prelucrarea acestora şi prezentarea lor sub forma unei monografii este o operaţie laborioasă şi care nu întotdeauna se rezolvă cu succes. Din această cauză monografiile valoroase care tratează despre teoria şi problemele generale ale tratamentului termic, sînt relativ rare. Printre lucrările valoroase apărute în acest domeniu, în ultimul timp, se numără şi cartea *Tratamentul termic al oţelului* — ediţia a II-a de A. P. Guliaev.

Prin tematica şi ordinea de expunere a materialului, ediţia a II-a nu se deosebeşte de prima, apărută în 1953, dar actuala ediţie este îmbogăţită substanţial cu cele mai noi date obţinute atît de către autor cît şi de către alţi cercetători din lumea întreagă.

Prin modul de prezentare a problemelor, cartea este împărţită în două părţi. Partea întîi — capitolul I...VI — tratează despre teoria tratamentelor termice, iar partea a doua — capitolele VII...X — analizează problemele practicii tratamentelor termice.

Pornind de la premisa că alegerea şi aplicarea cu succes a operaţiilor de tratament termic nu trebuie să se bazeze pe date şi reţete empirice ci pe o cunoaştere aprofundată a fenomenelor care se petrec în structura oţelului în timpul tratamentului termic, autorul lucrării deşi face în capitolul I o expunere a principiilor generale ale tratamentelor termice, reia apoi şi aprofundează fiecare transformare de bază a oţelului în capitole aparte : formarea austenitei (cap. II), descompunerea austenitei (cap. III), transformarea austenitei în martensită (cap. IV), transformări la revenire (cap. V). În ultimul capitol al primei părţi, tratează problema influenţei tratamentului termic — prin modificările structurale provocate — asupra proprietăţilor oţelului, analizînd proprietăţile fiecărei categorii de produse de transformare şi, în cele din urmă, face o comparaţie între ele.

Faţă de ediţia precedentă actuala ediţie este mult îmbogăţită cu date noi, în deosebi la expunerea problemelor care fac obiectul capitolelor III...VI. Astfel sînt prezentate ultimele rezultate obţinute referitor la : influenţa carbonului şi a elementelor de aliere asupra descompunerii austenitei, stabilizarea austenitei, fenomenele care se produc la revenirea oţelului, ş.a. De asemenea, sînt refăcute mai pe larg acele părţi care tratează despre mecanismul transformării martensitice şi despre influenţa factorilor externi asupra acestei transformări, sau sînt reconsiderate unele fenomene în lumina ultimelor cercetări, cum ar fi reconsiderarea fenomenului fragilităţii la revenire.

În partea a doua a lucrării sînt tratate problemele legate de practica tratamentelor termice. În capitolul VII (călirea şi revenirea) se analizează problemele : alegerea temperaturilor şi a duratelor de menţinere la încălzirea pentru călire şi revenire, mediile de încălzire şi călire, călibilitatea oţelurilor, procedee obişnuite şi speciale de călire, defecte care apar în timpul călirii şi revenirii etc. În capitolul VIII — consacrat recoacerii şi normalizării — se expun diferite variante ale acestor două operaţii de prelucrare termică, cazurile cînd se impune a fi aplicate şi modurile de efectuare a lor. Capitolul IX se ocupă cu analizarea diferitelor procedee de călire superficială : călirea cu flacără, călirea superficială la încălzirea în electroliţi sau la încălzirea prin contact, şi călirea în urma încălzirii cu curenţi de înaltă frecvenţă. Ultimul capitol — al X-lea — este consacrat expunerii teoriei tratamentului termochimic, fireşte în limita spaţiului disponibil şi conform cu scopul propus al cărţii, precum şi cu descrierea operaţiilor de tratament termochimic. Sînt expuse aici bazele şi modul de efectuare a cementării, nitrurării, carbonitrurării precum şi a metalizării prin difuzie în straturile superficiale.

Ca și în prima parte a lucrării, și în partea a doua sînt prezentate foarte multe date noi față de prima ediție a cărții. Substanțial îmbogățit se prezintă mai ales capitolul care tratează despre călibilitatea oțelurilor și metodele de determinare a călibilității, și capitolul care tratează despre cementarea oțelului. De asemenea, în cadrul capitolului VII este introdus — la mediile de încălzire — un paragraf nou tratînd despre mediile lichide (băi metalice și băi de săruri) de încălzire.

Lucrarea se încheie cu lista referințelor bibliografice (519 — deci aproape de două ori mai mult decît la prima ediție) folosite la redactarea materialului, și cu o anexă cuprinzînd circa 120 micrografii reprezentînd structurile obținute în urma diferitelor scheme de tratament termic.

Complexitatea lucrării și competența cu care este redactată fac ca această carte să fie foarte valoroasă și considerăm că traducerea, dacă nu integral, cel puțin a capitolelor III, IV, V, VI și VII, ar fi de un real folos tuturor inginerilor care lucrează în secțiile de tratamente termice și în laboratoarele metalografice, precum și aspiranților și studenților care se pregătesc în specialitatea respectivă.

N. Drăgan

Н. Ф. БОЛХОВИТИНОВ, *Металловедение и термическая обработка* (Metalurgie fizică și tratamentul termic). Издание 5-е. Машгиз, Москва, 1961, 463 pag.

Cartea *Metalurgie fizică și tratamentul termic* de prof. doctor N. F. Bolhovitinov, constituie un manual de nivel superior, care tratează probleme legate de structura metalelor și aliajelor, și de teoria și practica tratamentelor termice aplicate oțelurilor, fontelor și aliajelor cu bază de metale neferoase.

Prima parte a lucrării, și în deosebi capitolele I și VI, reprezintă o încercare reușită a autorului de a analiza structura metalelor și fenomenele ce se petrec în structura intimă a acestora, în baza ultimelor ipoteze fondate pe rezultatele obținute cu metodele de cercetare cele mai perfecționate. Aceeași preocupare din partea autorului se vădește și la redactarea celorlalte capitole, pentru care a folosit o vastă bibliografie selecționată cu grijă dintre lucrările de cercetare cele mai valoroase publicate în ultimii ani.

După tematica sa, lucrarea cuprinzînd 17 capitole, se împarte în patru părți. Partea întîi (capitolele I ... VI) este consacrată teoriei metalelor și aliajelor, în partea a doua (capitolele VII ...XI) se expune teoria și practica tratamentelor termice, partea a treia (capitolele XII ...XV) se ocupă de oțelurile aliate și oțelurile și aliajele cu proprietăți speciale, iar în partea a patra (capitolele XVI și XVII) sînt descrise metalele și aliajele neferoase cele mai importante, precum și aliajele pe bază de pulberi.

Noțiunile de bază referitoare la structura metalelor, rețelele cristaline posibile și cele întîlnite la metale, structura reală a cristalelor și defectele de structură, sînt expuse în primul capitol. O deosebită atenție acordă aici autorul, la tratarea problemei dislocațiilor. Tot în cadrul acestui capitol este analizat procesul de cristalizare cu cele două aspecte constitutive ale sale : germinarea și creșterea cristalelor, particularizînd apoi acest proces la cazul lingourilor de oțel.

Teoria aliajelor face obiectul capitolului II. Tratarea acestui capitol nu se deosebește de modul de tratare, îndeobște cunoscute, a acestui subiect în manualele de metalurgie fizică : constituenții de bază a structurilor aliajelor, diagramele de stare a sistemelor de aliaje binare și

ternare, legea fazelor, regula pîrghiilor, dependența dintre proprietățile aliajelor și diagramele lor de stare etc.

Capitolele III, IV și V sînt consacrate studiului aliajelor fier-carbon. În capitolul III sînt analizate diagramele de stare ale aliajelor fier-carbon, punctele critice de transformare și structurile de bază ale acestor aliaje. Oțelul carbon este prezentat în capitolul IV, iar fonta, cu diferitele varietăți ale sale, în capitolul V.

Deosebit de minuțios este tratată, în cadrul capitolului VI, problema deformației plastice și a recristalizării metalelor și aliajelor, autorul prezentînd fenomenele ce se petrec în timpul acestor procese în lumina ultimelor cercetări științifice.

Bazele teoretice și aplicarea practică a tratamentelor termice, sînt expuse în capitolele VII și VIII. În capitolul VII, după enumerarea operațiunilor de prelucrare termică și trecerea în revistă a metodelor de cercetare a transformărilor de faze la răcire și încălzire, se analizează în detaliu aceste transformări atît la variația continuă a temperaturii, cît și la temperaturi constante. Considerentele, asupra aplicării practice a fiecărei operațiuni de tratament termic, sînt expuse cu suficiente amănunte și date prețioase, în capitolul VIII.

Călirea superficială a oțelurilor și fontelor cu ajutorul curenților de înaltă frecvență este tratată — sub aspectul teoretic și practic — în capitolul IX, care mai cuprinde de asemenea și o trecere în revistă a celorlalte procedee de călire superficială.

Tratamentele termochimice (cementarea, nitrurarea, cianizarea și metalizarea prin difuzie) sînt expuse — poate cam prea succint — în capitolul X.

Durificarea suprafeței prin ecruisare cu alice, procedeu omis de majoritatea manualelor de tratament termic, dar care are o largă aplicație în industria de automobile, și în ultimul timp și în alte domenii ale industriei constructoare de mașini, constituie în cazul lucrării de față obiectul capitolului XI.

Capitolul XII, consacrat problemelor teoretice ale alierii oțelului, expune, printre altele, principiile alierii oțelului, influența elementelor de aliere asupra transformărilor de bază a oțelului și deci asupra proprietăților obținute după tratamentul termic, precum și unele particularități ale tratamentului termic al oțelurilor aliate.

Alierea oțelului în funcție de scopul urmărit, clasificarea oțelurilor aliate, particularitățile și modul de aplicare a tratamentelor termice în fiecare caz aparte, sînt prezentate în capitolele XIII (oțeluri aliate de construcție) și XIV (oțeluri de scule și oțeluri rapide).

În capitolul XV — în care se tratează despre oțeluri și aliaje cu proprietăți speciale — sînt analizate oțelurile și aliajele refractare, oțelurile și aliajele cu conductibilitate electrică ridicată, oțelurile cu proprietăți termice deosebite, și oțelurile și aliajele cu proprietăți magnetice speciale.

În capitolul XVI sînt prezentate probleme legate de metalele neferoase (aluminiu, magneziu, titan, cupru) și aliajele lor: compoziție, clasificare, tratament termic aplicat, ș.a., și de asemenea problemele de metalurgie referitoare la materialele aplicate în industria nucleară.

Ultimul capitol — al XVII-lea — se ocupă de aliajele obținute pe calea presării sau sinterizării pulberilor metalice. Sînt expuse în cadrul acestui capitol, este drept că în măsură limitată conform cu scopul propus al lucrării, compozițiile, denumirea și domeniul de aplicare, precum și principiile de obținere a aliajelor din pulberi.

Lucrarea recenzată constituie în ansamblu o lucrare valoroasă atît prin felul cum a fost concepută și redactată, cît și prin varietatea subiectelor abordate. Tematica variată a cărții determină însă datorită vastității materialului care trebuia prezentat, o limitare, cel puțin ca spațiu, a unor probleme tratate. Totuși nelimitîndu-se numai la aliajele fier-carbon, ea este atotcuprinzătoare și poate fi consultată cu un real folos de către personalul tehnico-științific din secțiile de tratamente termice și de studenții facultății de metalurgie și ai facultăților înrudite.

N. Drăgan

Г. В. САМСОНОВ, Л. И. МАРКОВСКИЙ, А. Ф. ЖИГАЧ, М. Г. ВАЛЯШКО, *Бор, его соединения и сплавы* (Borul, combinaţiile şi aliajele lui). Академия Наук УССР, Киев, 1960.

În cele 590 de pagini, ale monografiei deosebit de valoroase şi unice în acest gen redactate pe baza unei vaste bibliografii şi pe baza lucrărilor originale efectuate la Institutul de Metaloceramică şi aliaje speciale al Academiei de Ştiinţe RSSU din Kiev, sînt sintetizate cunoştinţele actuale asupra chimiei şi metalurgiei borului. Acest element deosebit de preţios pentru tehnica modernă, a devenit de prim ordin pentru energetica nucleară, tehnica rachetelor, semiconductori, metalurgia pulberilor, fabricarea oţelurilor speciale şi materialelor înalt refractare.

Cartea cuprinde 9 capitole, dintre care primele 3 sînt consacrate borului elementar, iar restul compuşilor şi aliajelor borului cu diferite metale şi nemetale. Capitolul I tratează despre *Geochimia borului*, capitolul II despre *Minereurile de bor şi prelucrarea lor* iar capitolul III despre *Borul elementar*, expunîndu-se metodele de obţinere, proprietăţile şi aplicaţiile lui.

Capitolul IV este consacrat Hidrurilor de bor adică multiplelor combinaţii ale borului cu hidrogenul, asemănătoare hidrocarburilor din chimia organică, precum şi a compuşilor derivaţi.

Capitolul V tratează despre *Compuşii oxigenaţi ai borului şi reacţiile chimice care intervin la formarea şi descompunerea lor.*

Capitolul VI este consacrat *Combinaţiilor borului cu nemetalele şi metalele subgrupelor „B" ale grupelor IV, V şi VI ale sistemului periodic al elementelor.* Cele mai importante sînt carbura, siliciura şi nitrura de bor care au devenit materiale deosebit de utile pentru aplicaţii tehnice.

Compuşii halogenaţi ai borului sînt trataţi în capitolul VII urmărindu-se metodele de obţinere, proprietăţile şi aplicaţiile lor.

Extinderea maximă (cca. 300 pag.) o capătă capitolul VIII, intitulat *Aliajele borului şi aplicaţiile lor.* Aliajele sînt clasificate pe baza sistemului periodic al elementelor şi diagramelor de echilibru termic. Lucrarea aduce un material inedit cu privire la bogurile elementelor rare care au constituit o preocupare specială a cercetătorilor sovietici.

Monografia se încheie cu capitolul IX consacrat *Chimiei analitice a borului şi combinaţiilor lui* în care se redau metodele de dozare calitativă şi cantitativă.

În asamblu cartea este la nivelul exigenţelor ştiinţei moderne, informînd pe cercetătorii ştiinţifici, inginerii, aspiranţii şi studenţii metalurgişti asupra celor mai noi şi complexe probleme în legătură cu subiectul tratat. Deosebită atenţie se acordă interpretării corelaţiei dintre compoziţia, structura şi proprietăţile acestor materiale. Expusă într-un stil clar şi destul de unitar cu toată participarea unui colectiv de autori, cartea este bogat ilustrată cu diagrame, tabele, micrografii şi scheme de aparatură de lucru. În toate privinţele cartea poate fi recomandată ca îndreptar în cadrul metalurgiei aliajelor noi pentru tehnica prezentului şi viitorului.

M. Protopopescu

В. А. ГЛЕМБОЦКИЙ, В. И. КЛАССЕН, И. Н. ПЛАКСИН, *Флотация* (Flotaţia). Госгортехиздат, Москва, 1961, 547 pag.

Un manual de preparare care să aibă pe coperta sa numele lui P l a c s i n, K l a s s e n şi G l e m b o ţ c h i, nu poate să nu atragă atenţia. Într-adevăr, în ultimii 30 de ani — de cînd prepararea minereurilor a început să devină din artă o ştiinţă — aceşti trei autori au

publicat un număr considerabil de lucrări, majoritatea lor fiind cunoscute şi apreciate de către specialiştii preparatori din toată lumea. Monografia *Flotaţia* editată în acest an, sub redacţia generală a lui I. N. Plaksin, membru corespondent al Academiei de Ştiinţe a Uniunii Sovietice, reprezintă o generalizare a experienţei îndelungate a autorilor, pe baza lucrărilor proprii şi a datelor din literatură.

Cartea conţine 7 părţi. Partea I *Introducere*, are scopul de a prezenta cititorului principiile şi metodele cele mai generale ale flotaţiei. Astfel, după ce în capitolul I se dă un scurt istoric al flotaţiei, în capitolul II se trece la studierea interacţiunii dintre mineral-apă şi substanţele dizolvate, iar în capitolul III se expun particularităţile structurale şi genetice ale mineralelor şi modul în care ele influenţează asupra flotaţiei. Conţinutul acestor două capitole este expus ţinîndu-se seama de cele mai recente descoperiri în domeniul teoriei atomice, — fizicei şi chimiei-fizice. Se explică astfel hidrofilitatea şi hidrofobitatea mineralelor în funcţie de legăturile saturate şi nesaturate, de formarea stratului electric dublu la suprafaţa de contact şi de fenomenele superficiale care au loc. Dizolvarea mineralelor este studiată în lumina principiilor termodinamicii şi ale cineticii chimice.

Partea a doua *Reactivii de flotaţie* conţine următoarele capitole : 1 — *Destinaţia şi clasificarea reactivilor de flotaţie.* 2 — *Principalele forme de fixare ale reactivilor la suprafaţa particulei minerale şi a bulei de aer.* 3. — *Reactivii colectori.* 4 — *Reactivi spumanţi.* 5 — *Reactivii regulatori şi acţiunea lor în timpul flotaţiei.*

Aşa cum rezultă din denumirea capitolelor în această parte autorii expun, în circa 140 pagini, proprietăţile şi acţiunea reactivilor folosiţi în flotaţie. Ei se opresc detaliat asupra fenomenelor de adsorbţie, tensiune superficială, formare de combinaţii chimice şi pelicule la contactul mineral-apă şi asupra rolului lor în flotaţie. În ultimul capitol, al cincilea, se tratează la un loc reactivii activanţi, depresanţi şi regulatori de mediu.

În partea a treia *Mineralizarea bulelor de aer în timpul flotaţiei* se studiază modul de formare al bulelor mineralizate în lumina probabilităţii termodinamice (cap. 1), influenţa dimensiunii particulelor minerale asupra flotaţiei (cap. 2) şi spumele de flotaţie (cap. 3).

Partea a patra *Maşini de flotaţie şi utilaje auxiliare* în cele trei capitole : *Aeraţia tulburelii în timpul flotaţiei, Celule de flotaţie,* şi *Utilaj de flotaţie auxiliar,* face cunoştinţă cititorului cu principalele fenomene ce au loc în celulele de flotaţie şi cu construcţia acestora.

Tehnologia procesului de flotaţie se expune de către autori în partea a cincea a cărţii. În capitolul 1 al acestei părţi *Principalii factori care influenţează flotaţia* se studiază influenţa calităţii materiei prime, granulaţiei, temperaturii şi densităţii tulburelii, compoziţiei chimice a fazei lichide şi a altor factori asupra procesului de flotaţie. Se indică, de asemenea, metode de alegere a condiţiilor optime pentru flotaţie. Capitolul 2 *Scheme de flotaţie* cuprinde principiile generale de alegere a schemei tehnologice de flotare iar capitolul trei organizarea bunei funcţionări a secţiilor de flotaţie. În capitolul patru se expun, destul de scurt, metodele de cercetare asupra flotaţiei minereurilor.

În partea a şasea *Practica preparării prin flotaţie a substanţelor minerale utile* se expun atît metodele de flotaţie cele mai frecvent întîlnite cît şi metodele de flotaţie care se întîlnesc mai rar. Astfel, în capitolul 1 al acestei părţi *Flotaţia substanţelor minerale utile conţinînd minerale apolare nesulfidice* se prezintă procedeele de flotaţie a cărbunelui, grafitului, sulfului şi talcului. Capitolul doi este destinat flotaţiei metalelor nobile, iar capitolul trei flotaţiei sulfurilor. În capitolul patru se expune flotaţia minereurilor neferoase oxidate şi mixte, iar în capitolul cinci flotaţia mineralelor polare nesulfidice. Cu studierea flotaţiei silicaţilor şi oxizilor (cap. 6) şi flotaţiei sărurilor solubile se încheie această parte a cărţii, ultima şi în acelaşi timp cea mai cuprinzătoare (circa o treime din volumul ei).

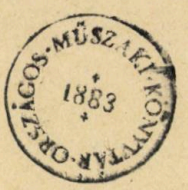
Deşi cartea este destinată studenţilor institutelor de învăţămînt superior care se specializează în preparare, ea poate fi folosită cu succes de către specialiştii care lucrează în industrie sau cercetare. Partea teoretică este expusă la un înalt nivel ştiinţific. Aşa cum s-a mai remarcat, autorii folosesc ultimele realizări ale fizicii şi chimiei în explicarea fenomenelor ce au loc în timpul flotaţiei. În acest scop ei au studiat un număr mare de lucrări din literatura de specialitate. Bibliografia se dă la sfîrşitul fiecărui capitol sau părţi şi ţine seama de lucrările apărute pînă în 1960 (în total 338 titluri).

Tehnologia şi partea practică a procesului sînt ilustrate cu exemple din activitatea întreprinderilor sovietice sau străine care folosesc metode înaintate.

Limbajul expunerii este riguros ştiinţific, fenomenele sînt explicate simplu, clar şi pe înţeles, lucru care oglindeşte îndelungata practică pedagogică a autorilor. Pentru cititorii care vor să studieze mai amănunţit unele probleme se fac chiar în text numeroase trimiteri la literatura de specialitate. Acelaşi lucru se întîmplă şi în cazul cînd se folosesc legi şi principii ale chimiei, termodinamicii sau fizicii, enunţate mai recent. Cartea se citeşte cu uşurinţă iar lectura ei dă specialistului imaginea clară a stadiului actual în domeniul teoriei şi practicii flotaţiei. Ne-am fi aşteptat însă ca partea referitoare la cercetarea flotabilităţii minereurilor să fie mai pe larg reprezentată în carte. Dezvoltarea acestui capitol ar putea ridica valoarea ei.

În momentul de faţă nu există în limba romînă vreo carte care să oglindească stadiul actual al flotaţiei. Capitolele referitoare la această problemă din Manualul inginerului minier sau din unele cărţi traduse dat fiind caracterul lor, nu pot satisface necesităţile crescînde ale specialiştilor romîni. Monografiile valoroase ale lui Sutherland şi Work sau Gaudin în limba engleză sau a lui Mitrofanov în limba rusă, sînt fie epuizate fie inaccesibile majorităţii specialiştilor. Faţă de acestea, cartea *Flotaţia* sub redacţia lui I. N. Placsin, are avantajul de a fi la zi cu ultimele realizări în domeniul acestei discipline. Ţinînd seama de cele de mai sus precum şi de faptul că atît numărul cît şi calitatea cadrelor noastre în domeniul prelucrării substanţelor minerale sînt în continuă creştere traducerea cărţii *Flotaţia* în limba romînă ar putea umple o lacună în literatura noastră de specialitate.

S. Tătaru



F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VI 1961

INDEX ALFABETIC

	Nr.	Pag
METALURGIE FIZICĂ		
BAKALÍKOVÁ OLGA şi MASIN ALOIS, Influenţa tratamentului mecanic premergător şlefuirii metalografice asupra formării martensitei superficiale	3	259
BOLGIU O. şi DUMITRESCU A., Asupra caracterului discontinuu al dilataţiei corpurilor solide	2	185
DRĂGAN N., Observaţii asupra descompunerii izoterme a austenitei în oţelurile aliate cu Cr, Si şi Mn în domeniul superior al intervalului intermediar	3	269
DUMITRESCU TR., IONESCU ŞT. C. şi colaboratori, Asupra anomaliei prezentate de curbele dilatometrice ale cineticii transformării izoterme a austenitei la unele oţeluri	1	33
DUMITRESCU TR., IONESCU ŞT. C. şi M. SOLACOLU, Contribuţie la stabilirea cineticii transformării austenitei în bainită	4	359
DUMITRESCU TR. şi M. SOLACOLU, Cercetări cu privire la fonta cu grafit nodular aliată cu siliciu şi fonta cenuşie aliată cu cupru, ca materiale pentru segmenţi de piston	4	395
KATHREIN A. şi SUCEVEANU GH., Studiul röntgenografic al stratului sulfizat la oţeluri	2	171
NEGRESCU TR., Preocupări de viitor în metalurgia fizică	2	135
NEGRESCU TR., BOLGIU M. şi BOLGIU O., Observaţii asupra cauzelor fragilităţii oţelurilor	1	7
PROTOPOPESCU M., PETRESCU N., DRIMER D. şi MOROIANU A., Compusul semiconductor InSb pentru traductoare magnetometrice	4	375
RAŞEEV D., Cinetica silicizării oţelurilor carbon	2	161
TUMA HANUŠ şi LÖBE KAREL, Izolarea componenţilor structurali din oţelurile austenitice Cr-Mn-N	2	151
ZĂMÎRCĂ ŞTEFAN, KATHREIN A., ILIESCU P. şi RIZESCU C., Comportarea la coroziune a pieselor din fontă cenuşie cu suduri	3	293
METALURGIE EXTRACTIVĂ		
CLEPER C., Obţinerea bismutului de înaltă puritate din bismut tehnic indigen în vederea utilizării sale la prepararea unor aliaje cu proprietăţi semiconductoare	3	305
LUPU AL. şi DRĂGAN L., Contribuţii cu privire la natura şi posibilităţile de valorificare a speisului de la uzinele de plumb din regiunea Maramureş	2	193
LUPU AL. şi GRIGORIU L., Cu privire la utilizarea gazului metan în procesele de reducere a metalelor. III	4	451
NIEDERKORN I., Obţinerea titanului prin reducerea sodiotermică a tetraclorurii de titan	2	209

	Nr.	Pag.
PETRESCU MARIA şi TRIŢĂ V., Dozarea spectrografică a indiului în unele subproduse ale metalurgiei zincului	1	51
SOLACOLU Ş., Echilibrele termice ale sistemului $MgO - MgO \cdot Al_2O_3 - (MgO \cdot Fe_2O_3) - 2MgO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2$ cu aplicaţii la mecanismul reacţiilor refractarelor magnezite	4	425
TĂTARU S. şi ŞTEFĂNOIU D., Folosirea ioniţilor în hidrometalurgia molibdenului	4	475
METALURGIA PULBERILOR		
DOMŞA A., KOVÁCS S., COLAN H., BERECZKI T. şi MÜLLER G., Influenţa compoziţiei şi a condiţiilor de elaborare asupra caracteristicilor pieselor de contact sinterizate din pulberi metalice	4	413
LĂBUŞCĂ E., LĂBUŞCĂ N. şi TEODORESCU I., Aspecte privind influenţa structurii cristaline asupra proprietăţilor specifice ale materialelor dure mineralo-ceramice	1	103
MINEREURI, MATERIALE AUXILIARE ŞI PREPARAREA MINEREURILOR		
BRANISKI AL., Contribuţii la studiul betoanelor refractare	1	85
BRANISKI AL., Analogiile şi deosebirile cimenturilor de calciu, stronţiu şi bariu	2	219
BRANISKI AL., KATHREIN A., IONESCU ST. C. şi FRUCHTER S., Transformările şi reacţiile hidroxidului de magneziu marin cu diferiţi mineralizatori fondanţi în timpul arderii de deshidratare şi sinterizare	3	315
HUBER PANU I. şi GEORGESCU BUJOR, Cercetări privind influenţa aeraţiei asupra cineticii flotaţiei	1	67
VANCI A. GH., Contribuţii la valorificarea prin cianurare a piritelor aurifere bogate	3	341
NOTE		
PANDELESCU C., Probleme de preparare a substanţelor minerale utile la Congresul minier de la Budapesta (12—18 sept. 1960)	1	117
SOFRONI L., MOROIANU A. şi COSNEANU C., Aparat pentru determinarea contracţiei liniare libere	1	113
	1	113
TĂTARU S.. Asupra posibilităţii măririi vitezei de decantare şi filtrare a unei tulbureli minerale aurifere cu ajutorul poliacrilamidei	4	483
INFORMAŢII		
SOFRONI L.. Conferinţa de la Moscova în domeniul teoriei şi practicii turnării metalelor	4	489
RECENZII	1	121
RECENZII	2	241
RECENZII	3	345
RECENZII	4	493

F 1162

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VI 1961

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

	№	Стр.
МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ		
БАКАЛИКОВА О. и МАСИН А., Влияние предварительной механической обработки перед шлифовкой микрошлифов на образование поверхностного мартенсита	3	259
БОЛДЖИУ ОВИДИУ и ДУМИТРЕСКУ АУРЕЛИЯ, О прерывистом характере скачкообразности расширения твердых тел	2	185
ДРЭГАН Н., Замечания по изотермическому распаду аустенита в сталях легированных Cr, Si и Mn в верхней части промежуточного интервала	3	269
ДУМИТРЕСКУ ТРАЯН, ИОНЕСКУ ШТ. КОНСТАНТИН и сотрудники, об аномалии дилатометрических кривых кинетики изотермического преобразования аустенита в некоторых сталях.	1	33
ДУМИТРЕСКУ ТРАЯН, ИОНЕСКУ ШТ. КОНСТАНТИН и СОЛАКОЛУ МАРИЯ, Определение кинетики превращения аустенита в бейнит	4	359
ДУМИТРЕСКУ ТРАЯН и СОЛАКОЛУ МАРИЯ, Исследования сфероидального, легированного кремнем чугуна и серого легированного медью чугуна, как материалов для поршневых колец	4	395
ЗАМЫРКЭ Ш., КАТРЕЙН А., ИЛИЕСКУ П. и РИЗЕСКУ К., Коррозионная стойкость деталей из серого чугуна со сварными соединениями	3	293
КАТРЕЙН А. и СУЧЕВЯНУ Г., Рентгенографическое изучение сульфизированного слоя сталей	2	171
НЕГРЕСКУ ТРАЯН, БОЛДЖИУ МАРИЯ и БОЛДЖИУ ОВИДИУ, О причине хрупкости сталей	1	7
НЕГРЕСКУ ТРАЯН, Будущие проблемы в металловедении	2	135
ПРОТОПОПЕСКУ М., ПЕТРЕСКУ Н., ДРИМЕР Д. и МОРОЯНУ А., Полупроводниковое соединение In Sb для магнитометрических датчиков	4	375
РАШЕЕВ Д., Кинетика силицирования углеродистой стали	2	161
ТУМА ХАНУС и ЛОБЕ КАРЕЛ, Выделение структурных составляющих из аустенитовых сталей Cr — Mn — N	2	151
ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ		
КЛЕПЕР К. Получение высокоочищенного висмута из отечественного промышленного висмута с целью его применения для приготовления сплавов с полупроводниковыми свойствами	3	305

	№	Стр.
ЛУПУ А. и ДРЭГАН Л., О природе и возможностях валорификации шлейзы свинцовых заводов района Байя Маре	2	193
ЛУПУ АЛЕКСАНДРУ и ГРИГОРИУ ЛАУРА, О возможности использования метана в качестве восстановителя в металлургии свинца. Сообщение III	4	451
НИДЕРКОРН ИОАН, Получение титана путем натритермического восстановления четыреххлористого титана	2	209
ПЕТРЕСКУ М. и ТРИЦЭ В., Спектрографическое определение содержания индия в некоторых порочных продуктах металлургии цинка	1	51
СОЛАКОЛУ ШЕРБАН, Термические равновесия системы $MgO - MgO.Al_2O_3 - (MgO.FeO_3) - 2\,MgO.SiO_2 - 2\,CaOSiO_2$ с применением к механизму реакций магнезитных огнеупоров	4	425
ТЭТАРУ СЕВЕР и ШТЕФЭНОЮ ДОЙНА, Использование ионитов в гидрометаллургии молибдена	4	475
ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ		
ДОМША А., КОВАЧ С., КОЛАН Г., БЕРЕЧКИ Т. и МЮЛЛЕР Г., Влияние состава и условий производства на характеристику спекшихся контактных частей из металлических порошков	4	413
ЛЭБУШКЭ Е., ЛЭБУШКЭ Н. и ТЕОДОРЕСКУ И., О влиянии структуры на свойства минералокерамических твердых материалов	1	103
РУДЫ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ОБРАБОТКА РУДЫ		
БРАНИСКИ АЛ., К изучению огнеупорных бетонов	1	85
БРАНИСКИ АЛ., Сходство и различия между кальциевыми, стронциевыми и бариевыми цементами	2	219
БРАНИСКИ АЛ., КАТРЕЙН А., ИОНЕСКУ К. Ш. и ФРУХТЕР С., Преобразования и реакции гидроокиси морского магния (морской магнезий) с различными минерализаторами — флюксами во время обезвоживающего обжига и синтетизации	3	315
ВАНЧИ Г. А., Эксплуатация богатых золотосодержащих пиритов путем цианирования	3	341
ХУБЕР ПАНУ И. и ДЖЕОРДЖЕСКУ БУЖОР, Исследование влияния аэрации на кинетику флотации	1	67
ЗАМЕТКИ		
ПАНДЕЛЕСКУ К., Вопросы приготовления полезных минеральных веществ на состоявшемся в Будапеште съезде, посвященном горной промышленности (12—18 сент. 1960)	1	117
СОФРОНИ Л., МОРОЯНУ А. и КОСНЯНУ К., Аппарат для определения свободной линейной усадки	1	113
ТЭТАРУ С., О возможности увеличения скорости декантирования и фильтрования золотоносной минеральной смеси с помощью полиакриламида	1	483
ИНФОРМАЦИИ		
СОФРОНИ Л., Московская конференция, посвященная вопросам теории и практики литья металлов	4	489
РЕЦЕНЗИИ		

F 1162

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VI 1961

INDEX ALPHABÉTIQUE

	N°	Page
MÉTALLURGIE PHYSIQUE		
BAKALÍKOVÁ OLGA et MASIN ALOIS, Influence du traitement mécanique, qui précède le polissage métallographique, sur la formation de la martensite superficielle	3	259
BOLGIU OVIDIU et DUMITRESCU AURELIA, Du caractère discontinu de la dilatation des corps solides	2	185
DRĂGAN N., Observations sur la décomposition isotherme de l'austénite des aciers alliés au Cr, au Si et au Mn, dans le domaine supérieur de l'intervalle intermédiaire	3	269
DUMITRESCU TR., IONESCU ŞT. C. et collaborateurs, Sur l'anomalie présentée par les courbes dilatométriques de la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite de certains aciers	1	33
DUMITRESCU TR., IONESCU ŞT. C. et SOLACOLU M., Contribution à la détermination de la cinétique de la transformation de l'austénite en bainite	4	359
DUMITRESCU TR. et SOLACOLU M., Recherches sur la fonte à graphite nodulaire contenant du silicium et sur la fonte grise contenant du cuivre, comme matériaux pour segments de piston	4	395
KATHREIN A. et SUCEVEANU GH., Étude rœntgenographique de la couche sulfinisée des aciers	2	171
NĚGRESCO TR., Préoccupations d'avenir dans la métallurgie physique	2	135
NÉGRESCO TR., BOLGIU M. et BOLGIU O., Observations sur les causes de fragilité des aciers	1	7
PROTOPOPESCU M., PETRESCU N., DRIMER D. et MOROIANU A., Le composé semi-conducteur InSb pour traducteurs magnétométriques	4	375
RAŞEEV D., Kinetic of Silicising Carbon Steel	2	161
TUMA HANUŠ et LÖBE KAREL, Séparation des constituants structuraux des aciers austénitiques Cr-Mn-N	2	151
ZĂMÎRCĂ ŞTEFAN, KATHREIN A., ILIESCU P. et RIZESCU C., Comportement à la corrosion des pièces en fonte grise ayant des soudures	3	293
MÉTALLURGIE EXTRACTIVE		
CLEPER C., Obtention de bismuth d'une grande pureté à partir du bismuth ordinaire indigène, en vue de son utilisation pour la préparation d'alliages à propriétés semi-conductrices	3	305
LUPU AL. et DRĂGAN L., Contributions à l'étude de la nature et des possibilités de mise en valeur du speiss des usines productrices de plomb de la région de Maramureş	2	193

	N°	Page
LUPU AL. et GRIGORIU L., Sur la possibilité d'utiliser le méthane comme réducteur dans la métallurgie du plomb. III.	4	451
NIEDERKORN I., Obtention du titane par la réduction du tétrachlorure de titane par le sodium	2	209
PETRESCU MARIA et TRIŢĂ VENERA, Dosage spectrographique de l'indium dans des sous-produits de la métallurgie du zinc	1	51
SOLACOLU Ş., Equilibres thermiques du système $MgO - MgO \cdot AL_2O_3 - (MgO \cdot Fe_2O_3) - 2MgO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2$ avec des applications au mécanisme des réactions des réfractaires magnésitiques	4	425
TĂTARU S. et ŞTEFĂNOIU D., Utilisation des ionites dans l'hydrométallurgie du molybdène	4	475
MÉTALLURGIE DES POUDRES		
DOMŞA A., KOVÁCS. S., COLAN H., BERECZKI T. et MÜLLER G., Influence de la composition et des conditions d'élaboration sur les caractéristiques des pièces de contact, obtenues par le frittage de poudres métalliques	4	413
LĂBUŞCĂ E., LĂBUŞCĂ N. et TEODORESCU I., Quelques aspects de l'influence exercée par les structures sur les propriétés des matériaux minéralo-céramiques durs	1	103
MINERAIS, MATÉRIAUX AUXILIAIRES ET PRÉPARATION DES MINERAIS		
BRANISKI AL., Contribution à l'étude des bétons réfractaires	1	85
BRANISKI AL., Analogies et différences entre les ciments de calcium, de strontium et de baryum	2	219
BRANISKI AL., KATHREIN A., IONESCU ŞT. C. et FRUCHTER S., Transformations et réactions de l'hydroxyde de magnésium marin en présence de différents minéralisateurs-fondants pendant sa calcination et son frittage	3	315
HUBER PANU I. et GEORGESCU BUJOR, Recherches concernant l'influence de l'aération sur la cinétique de la flottation	1	67
VANCI GH. A., Contributions à la valorisation par cyanuration des pyrites aurifères riches.	3	341
NOTES		
PANDELESCU C., Problèmes concernant la préparation des substances minérales utiles. Congrès minier de Budapest (12—18 septembre 1960)	1	117
SOFRONI L., MOROIANU A. et COSNEANU C., Appareil pour la détermination de la contraction linéaire libre	1	113
TĂTARU S., Sur la possibilité de l'augmentation de la vitesse de décantation et de filtration d'une suspension minérale contenant des grains aurifères, à l'aide de la polyacrylamide	4	483
INFORMATIONS		
SOFRONI L., Conférence de Moscou concernant la théorie et la pratique du coulage des métaux	4	489
COMPTES RENDUS		

Pentru a vă asigura o colecţie completă şi primirea la timp a revistei, reînnoiţi abonamentul dv. pentru anul 1962.

ABONAMENTELE SE FAC LA OFICIILE POŞTALE, AGENŢIILE POŞTALE, FACTORII POŞTALI ŞI DIFUZORII VOLUNTARI DIN ÎNTREPRINDERI ŞI INSTITUŢII

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R. P. R.

METALURGIE

ELENA LĂBUŞCĂ, **Introducere în metalurgia pulberilor**, 289 p., 13,50 lei.

MECANICĂ APLICATĂ

E. CARAFOLI, **Aerodinamica vitezelor mari (fluide compresibile)** 708 p. + 2 pl., 47 lei.
E. CARAFOLI, T. OROVEANU, **Mecanica fluidelor, vol. II**, 412 p., 10 lei.
N. N. PATRAULEA, **Aerodinamica suprafeţelor permeabile**, 175 p., 16,25 lei.
N. TIPEI, **Hidro-aerodinamica lubrificaţiei**, 696 p., 16 lei.
GH. BUZDUGAN, **Maşini pentru încercările mecanice ale materialelor**, 192 p., 5 lei.
AL. MARINESCU, **Teoria elicopterului**, 268 p. + 1 pl., 12,60 lei.

AUTOMATICĂ

C. I. PENESCU, **Automatica şi telemecanica sistemelor energetice**, *vol. I*, 787 p. + 15 pl., 52,50 lei ; *vol. II*, 576 p. + 14 pl., 35,70 lei ; *vol. III*, 417 p. + 9 pl., 30,20 lei.

*** **Probleme de automatizare, I. A doua consfătuire asupra automatizărilor industriale din R.P.R.** (5—8 iunie 1957), 345 p. + 3 pl., 15 lei ; **II. Folosirea maşinilor electronice de calcul în industrie şi economie.** Extrase din lucrările prezentate la Consfătuirea asupra maşinilor electronice de calcul (ianuarie 1960), 171 p., 8,55 lei ; **III. Sesiunea asupra problemelor teoretice şi practice privitoare la automatizările industriale** (13 octombrie 1960), 188 p., 8,80 lei.

CHRISTOFOR VAZACA, **Analiza şi sinteza sistemelor automate liniare**, 761 p. + 17 pl., 44,10 lei.

CONSTRUCŢII

R. J. BALLY, **Metode electrice de îmbunătăţire a pămînturilor în lucrările de construcţii**, 248 p. + 11 pl., 10 lei.

E. ZAHARESCU, **Contribuţii la studiul capacităţii portante a fundaţiilor**, 300 p. + 4 pl., 16,40 lei.